LIBRARY
JUL 14 1921

1921. No. 16—19.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

NEUE FOLGE, BAND 102.

VIERTES BIS SIEBENTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für Band 102 ℳ 50.—.
Nach dem Auslande in der Währung des betr. Landes.
Ausgegeben im Juni 1921

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

158. Theodor Curtius und Friedrich Wilhelm Haas: Das Hydrazid und Azid der Benzylsulfonsäure 8

159. Ernst Müller und Leonhard Herrdegen: Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile 11

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Hartwig Franzen und Erwin Engel: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 6. Mitteilung: Über die Nitrierung von substituierten Acetaniliden 13

Hartwig Franzen und Fritz Helwert: Über die Witt-Utermannsche Methode zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid . . 18

E. Salkowski: Über die Einwirkung von alkalisiertem Wasserstoffsuperoxyd auf Silberlösung und das Verhalten von Silber zu verdünnter Schwefelsäure 19

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

158. Das Hydrazid und Azid der Benzylsulfonsäure;

von

Theodor Curtius und **Friedrich Wilhelm Haas.**[1])

(Eingegangen am 12. März 1921.)

Hydrazide und Azide aromatischer Sulfonsäuren haben Curtius und Lorenzen[2]) schon vor längerer Zeit dargestellt. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Sulfonhydraziden konnten nur die Sulfonchloride Verwendung finden, da die Sulfonsäureester im Gegensatz zu den Carbonsäureestern mit Hydrazinhydrat keine Hydrazide lieferten, sondern dadurch entweder verseift oder gleichzeitig zu Sulfinsäuren reduziert wurden. Mit salpetriger Säure gaben die Sulfonhydrazide in normaler Weise die zugehörigen Sulfonazide, z. B.:

$$C_6H_5.SO_2.NH.NH_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+HNO_2} C_6H_5.SO_2.N_3,$$

die aber im Gegensatz zu den Carbonaziden beim Erhitzen mit Alkohol oder Wasser auch unter Druck nicht angegriffen wurden.

Außer dem Hydrazid und Azid der Benzolsulfonsäure haben Curtius und Lorenzen[3]) auch die entsprechenden Derivate der β-Naphtalinsulfonsäure näher untersucht.

Die Sulfonsäurehydrazide zeigen im allgemeinen dasselbe Verhalten wie die Hydrazide der Carbonsäuren. Bei längerem Erhitzen mit Wasser, leichter beim Kochen mit Alkalien zer-

[1]) Friedrich Wilhelm Haas, „Das Hydrazid und Azid der Benzylsulfonsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1915. Druck von W. Klohe und C. Silber.

[2]) Dies. Journ. [2] 58, 160 (1898).

[3]) Ebenda S. 179.

fallen sie, wie bereits Curtius und Lorenzen[1]) zeigten, unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Sulfinsäuren. Raschig[2]) untersuchte später diese Reaktion beim Benzolsulfonhydrazid genauer. Dieses wird nach seiner Ansicht durch Alkalien zunächst in Benzolsulfinsäure und Oxyhydrazin gespalten:

$$C_6H_5.SO_2.NH.NH_2 + H_2O = C_6H_5.SO_2H + HO.NH.NH_2.$$

Das nicht existenzfähige Oxyhydrazin geht unter Austritt von 1 Mol. Wasser weiter in Diimid über, welch letzteres endlich in je 1 Mol. Stickstoff und Wasserstoff zerfällt:

$$HO.NH.NH_2 \xrightarrow{-H_2O} NH{:}NH \longrightarrow N_2 + H_2.$$

In der Tat erhielt so Raschig neben fast der berechneten Menge Benzolsulfinsäure ein brennbares Gas, das aus einem Gemisch von halb Stickstoff und halb Wasserstoff bestand.

Der eine von uns[3]) vermutete, daß das bei dieser Reaktion intermediär entstehende Diimid die Eigenschaften einer Säure besitze und so vielleicht durch Zusatz von Silbernitrat zu der in Zersetzung begriffenen Hydrazidlösung als Silbersalz faßbar sei, ähnlich wie Nitrosylsilber aus einer aufschäumenden salpetrigsauren Hydroxylaminlösung durch Silbernitrat abgeschieden wird.[4]) Die in diesem Sinne mit Benzol- und β-Naphtalinsulfonhydrazid angestellten Versuche führten aber nicht zu dem gewünschten Ziele.[5])

Wir haben darum aus Benzylsulfonsäurechlorid und Hydrazinhydrat das bisher noch nicht bekannte Benzylsulfonhydrazid,

$$C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.NH_2,$$

dargestellt und an dieser Verbindung, welche die Sulfogruppe nicht unmittelbar an den Benzolkern, sondern an ein fettes Radikal gebunden enthält, nochmals die Möglichkeit geprüft, das lange gesuchte Diimid zu isolieren.

Benzylsulfonhydrazid ist ein weißer, in Blättchen krystallisierender Körper, der in kaltem Wasser nur wenig, in heißem leichter, jedoch nur unter allmählicher Zersetzung löslich ist. Im wesentlichen ist das Verhalten dieses Hydrazids dem des

---

[1]) Dies. Journ. [2] **58**, 168 und 180 (1898).
[2]) Z. f. angew. Chem. **23**, I, 972 (1910); Chem.-Ztg. **34**, 568 (1910).
[3]) Curtius.
[4]) W. Wislicenus, Ber. **26**, 772 (1893). [5]) Curtius.

Benzolsulfonhydrazids analog. Bei längerem Kochen mit fast absolutem Alkohol bildet sich das Diammoniumsalz der Benzylsulfonsäure, $C_6H_5.CH_2.SO_3.N_2H_5$; eine nicht unbedeutende, gleichzeitig auftretende Gasentwicklung läßt darauf schließen, daß außerdem noch Benzylsulfinsäure neben Stickstoff und Wasserstoff entsteht:

$$C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.NH_2 \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5.CH_2.SO_3.N_2H_5$$

$$C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.NH_2 \longrightarrow C_6H_5.CH_2.SO_2H + N_2 + H_2.$$

Erhitzt man eine wäßrig-alkoholische Lösung von Benzylsulfonhydrazid, bis anhaltende Gasentwicklung eintritt, und versetzt dann mit Silbernitrat, so fällt ein Salz aus, das sich sehr schnell schwärzt. Das möglichst rasch isolierte Produkt enthielt außer Stickstoff auch Kohlenstoff und Schwefel. Aus der heißen, nur wenig Gas entwickelnden, stark alkoholischen Lösung des Hydrazids und alkoholischem Silbernitrat erhält man dagegen eine weiße, beständigere Fällung. Aber auch diese enthält kein Diimidsilber, sondern stellt eine Verbindung von 2 Mol. Benzylsulfonsäurehydrazid mit 1 Mol. Silbernitrat

$$(C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.NH_2)_2, AgNO_3$$

dar. Die Bildung eines derartigen Silbersalzes ist bisher bei den Sulfonsäurehydraziden nicht beobachtet worden.

Da nun damals Curtius und Rissom[1]) die merkwürdige Beobachtung machten, daß sich das Azid der Benzolsulfonsäure in Toluollösung bei anhaltendem Kochen unter Stickstoffentwicklung zersetzt, so war es von Interesse, auch das Azid der halbfetten Benzylsulfonsäure darzustellen und sein Verhalten gegenüber Toluol, p-Xylol, Naphtalin, Anilin usw. zu untersuchen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß Benzolsulfonazid dabei wie das entsprechende Carbonsäureazid, das Benzazid, zwar 1 Mol. Stickstoff verliert, aber nicht die Curtiussche Umlagerung erleidet. Statt der erwarteten, dem Phenylisocyanat, $C_6H_5.N{:}CO$, analogen Verbindung, $C_6H_5.N{:}SO_2$, wird ein „starrer" Rest

$$C_6H_5.SO_2.N\langle$$

[1]) Z. f. angew. Chem. 26, III, 134 (1913); Chem.-Ztg. 37, 214 (1913).

gebildet, der sich dann glatt an den Kohlenwasserstoff addiert. Aus Benzolsulfonazid und Toluol entstand so ein Gemisch von o- und p-Toluidid der Benzolsulfonsäure,

$$C_6H_5.SO_2.N_3 + C_6H_5.CH_3 = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4.CH_3 + N_2,$$

wie sich aus der hydrolytischen Spaltung des Anlagerungsproduktes durch Säuren in Benzolsulfonsäure einerseits und in o- und p-Toluidin andererseits ergab:

$$C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4.CH_3 + H_2O = C_6H_5.SO_3H + NH_2.C_6H_4.CH_3.$$

Daneben aber holte sich der starre Rest $C_6H_5.SO_2.N\langle$ zwei Wasserstoffatome aus Kernen des Lösungsmittels, so daß stets auch Benzolsulfamid entstand. Der dieser Sulfamidbildung entsprechende „Antikörper", hier vermutlich ein Ditolyl, wurde bisher noch nicht isoliert[1]):

$$C_6H_5.SO_2.N_3 + 2\,C_6H_5.CH_3 = C_6H_5.SO_2.NH_2 + \begin{matrix} C_6H_4.CH_3 \\ | \\ C_6H_4.CH_3 \end{matrix}.$$

Wir konnten das feste, gut krystallisierende Benzylsulfonazid, $C_6H_5.CH_2.SO_2.N_3$, zunächst aus Benzylsulfonhydrazid mit Natriumnitrit und Salzsäure in normaler Weise gewinnen. Durch die Untersuchungen von **Forster** und **Fierz**[2]) über die allgemeine Darstellung organischer Azidoverbindungen durch Umsetzung von Stickstoffnatrium mit den betreffenden Halogenderivaten ist die Gewinnung vieler Azide, die bis dahin aus den Hydraziden bereitet werden mußten, sehr vereinfacht worden. Diese Reaktion gelingt nun bei den Sulfochloriden besonders leicht, da diese sich in wäßrig-alkoholischer Lösung sofort umsetzen und die Sulfonazide durch Wasser rein ausgefällt werden. Wir stellten so große Mengen Benzylsulfonazid dar. Durch Alkalien wird Benzylsulfonazid beim Erwärmen

---

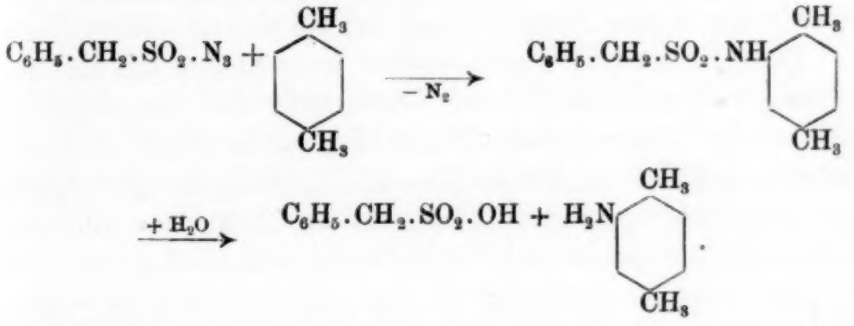
[1]) Eine Übersicht in bezug auf meine Arbeiten über die sogenannten starren Säureazide habe ich in meinem noch nicht gedruckten zusammenfassenden Vortrag vor der Deutschen Chem. Gesellschaft in Berlin am 11. Mai 1918 gegeben. Vorliegende Arbeit mit F. W. Haas bildet einen der experimentellen Bausteine dazu.

Th. Curtius.

[2]) Chem. Soc. 93, 72, 669, 1070, 1174, 1859, 1865 (1908) und folgende Jahrgänge.

schnell in benzylsulfonsaures und stickstoffwasserstoffsaures Alkali gespalten.

Wir versuchten weiter durch Einwirkung von Toluol auf Benzylsulfonazid zu analogen Derivaten zu gelangen, wie sie Curtius und Rissom[1]) aus Benzolsulfonazid und Toluol erhalten hatten. Da aber kochendes Toluol Benzylsulfonazid kaum unter Stickstoffentwicklung angreift, gingen wir zur Anwendung höher siedender Kohlenwasserstoffe über. Wir wählten dabei das p-Xylol, um Komplikationen durch die Bildung von isomeren Produkten zu vermeiden, denn aus p-Xylol und Benzylsulfonazid konnte sich nur ein Anlagerungskörper bilden, welcher bei der Hydrolyse neben Benzylsulfonsäure ausschließlich p-Xylidin liefern mußte:



Der Versuch verlief ganz in der erwarteten Weise. Bei längerem Kochen von Benzylsulfonazid mit p-Xylol wurde zunächst genau 1 Mol. Stickstoff aus der Verbindung eliminiert. Das krystallinische Anlagerungsprodukt vom Schmp. 124° wurde zur Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure im Rohr erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich über der salzsauren Lösung eine Ölschicht, welche als Toluol identifiziert wurde. Beim Öffnen des Rohres entwich reichlich Schwefeldioxyd. Die salzsaure Flüssigkeit, in welcher nur kleine Mengen Schwefelsäure sich gebildet hatten, gab beim Eindampfen einen dunkel gefärbten krystallinischen Rückstand, der keine unzersetzte Benzylsulfonsäure mehr enthielt. Nach dem Übersättigen mit Natron destillierte im Wasserdampfstrome p-Xylidin über. Dieses wurde als salzsaures Salz vom Schmp. 228° charakterisiert. Auffallend ist hierbei nur der Zerfall der Benzylsulfon-

[1]) Z. f. angew. Chem. 26, III, 134 (1913); Chem.-Ztg. 37, 214 (1913).

säure in Toluol und Schwefeldioxyd. Man sollte nämlich annehmen, daß nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2 + 2H_2O = C_6H_5.CH_3 + H_2SO_4 + NH_2.C_6H_3(CH_3)_2$$

sich nur Schwefelsäure bilden würde. Das Auftreten von schwefliger Säure läßt dagegen die Entstehung von Benzylalkohol (bzw. von Benzylchlorid) an Stelle von Toluol erwarten:

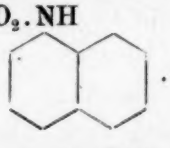
$$C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_5.CH_2.OH + SO_2 + NH_2.C_6H_3(CH_3)_2.$$

Es ist uns aber nicht gelungen, bei dieser Reaktion Benzylchlorid neben Toluol zu isolieren; möglicherweise wurde das Chlorid auch durch das metallische Natrium zerstört, über das wir die kleine Menge Toluol zur Reinigung abdestillierten.

Benzylsulfonazid wurde sodann ganz analog mit viel überschüssigem Naphtalin bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Das überschüssige Naphtalin wurde mit Wasserdampf entfernt und der dunkle Rückstand durch Kochen mit Alkohol und Tierkohle gereinigt. Der so erhaltene krystallinische Körper stellte das erwartete Additionsprodukt dar,

$$C_6H_5.CH_2.SO_2.N_3 + C_{10}H_8 = C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_{10}H_7 + N_2,$$

und zwar, wie die nähere Untersuchung ergab, ausschließlich die α-Verbindung von der Konstitution:



Zum Vergleich haben wir die bisher noch nicht beschriebene Verbindung auch aus α-Naphtylamin und Benzylsulfonchlorid dargestellt. Beide Proben zeigten beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr dasselbe Verhalten. Nach dem Erkalten hatte sich in den Röhren das in Salzsäure schwer lösliche α-Naphtylaminchlorhydrat ausgeschieden und außerdem ein harziges Produkt; ein flüssiger Kohlenwasserstoff (Toluol) war nicht entstanden. Dieses harzige Produkt, aus dem kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte, verdankt seine Entstehung sehr wahrscheinlich zunächst sich bildendem Benzylalkohol (bzw. Benzylchlorid), welcher bekanntlich leicht der-

artige Zersetzungsprodukte liefert. Im übrigen entwich beim Öffnen der Bomben wieder reichlich Schwefeldioxyd, und im salzsauren Röhreninhalt war etwas Schwefelsäure enthalten. Da hier keine nachweisbaren Mengen von Toluol entstehen, aber trotzdem reichlich Schwefeldioxyd sich bildet, kann die Hydrolyse nur in dem Sinne erfolgen, daß zunächst Benzylalkohol erhalten wird,

$$C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_{10}H_7 + H_2O = C_6H_5.CH_2.OH + SO_2 + NH_2.C_{10}H_7,$$

welcher dann verharzt.

Bei diesen beiden Reaktionen von Benzylsulfonazid mit Kohlenwasserstoffen entstehen kaum irgendwelche Nebenprodukte. Nur bei der Einwirkung von p-Xylol ließen sich allerdings nur sehr geringe Mengen von Benzylsulfonamid,

$$C_6H_5.CH_2.SO_2.NH_2,$$

nachweisen. Dementsprechend blieb auch ein Rückstand, als wir das entstandene Additionsprodukt, das Benzylsulfon-p-xylidid, aus der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Kohlenwasserstoffes erhaltenen Masse mit Natronlauge ausgezogen hatten. Die Natur dieses „Antikörpers", der bei der Umsetzung von Anilinen mit Benzylsulfonazid nach dem Folgenden eine sehr bedeutsame Rolle spielt, konnte hier nicht festgestellt werden.

Bei der Einwirkung von Anilin auf Benzylsulfonazid verlaufen zwei Reaktionen nebeneinander. Nach der ersten entsteht unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff das bisher noch nicht beschriebene Benzylsulfonanilid,

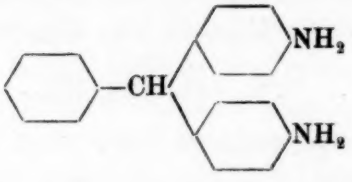
$$C_6H_5.CH_2.SO_2.N_3 + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_6H_5 + N_3H,$$

das zur Identifizierung auch aus Benzylsulfonchlorid und Anilin dargestellt wurde. Bei der zweiten Reaktion bildet sich unter Verlust von 1 Mol. Stickstoff wieder der starre Rest $C_6H_5.CH_2.SO_2.N\langle$, der sodann zwei Wasserstoffatome aufnimmt und damit das schon bekannte Benzylsulfonamid, $C_6H_5.CH_2.SO_2.NH_2$, vom Schmp. 102° liefert.

Die Bildung der Sulfamide aus den Sulfaziden kommt vermutlich derart zustande, daß der starre Rest, $R.SO_2.N\langle$, sich die beiden Wasserstoffatome aus zwei verschiedenen Mole-

külen des auf das Azid einwirkenden Mediums, also hier aus 2 Mol. Anilin, herholt. Der dadurch entstehende sogenannte „Antikörper" würde beim Anilin ein Benzidin, $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, darstellen. Bisher ist es nur einmal gelungen, eine kleine Menge eines Benzidins und zwar bei der Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Anilin zu gewinnen. Dasselbe war jedoch nicht mit dem p-Diaminodiphenyl identisch, trotzdem das Sulfat sehr schwer löslich war.[1])

Ein derartiges einfaches Benzidin konnten wir in obigem Falle nicht auffinden. Dagegen entstanden sehr beträchtliche Mengen einer prächtig krystallisierenden Base, welche sich merkwürdigerweise als das bekannte p,p-Diaminotriphenylmethan



herausstellte.

Als dritte Reaktion, welche analog der Einwirkung von Anilin auf Benzolsulfonazid[2]) die eigentliche Hauptreaktion darstellen sollte, war nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.SO_2.N_3 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_6H_4.NH_2 + N_2$$

die Bildung von o- bzw. p-Benzylsulfonphenylendiamin zu erwarten. Eine derartige Substanz, die bei der Hydrolyse o- bzw. p-Phenylendiamin liefern mußte,

$$C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_6H_4.NH_2 + H_2O = C_6H_5.CH_2.SO_3H + NH_2.C_6H_4.NH_2,$$

konnten wir aber überhaupt nicht beobachten.

Bemerkenswerter Weise entweichen bei der Einwirkung von Anilin auf Benzylsulfonazid neben Stickstoffwasserstoff auch Stickstoffammonium und Schwefeldioxyd. Das Stickstoffammonium dürfte wohl durch Zerfall von Stickstoffwasserstoff infolge der hohen Temperatur entstanden sein nach der Gleichung:

$$4\,N_3H = 4\,N_2 + N_3NH_4.$$

---

[1]) Curtius.

[2]) Z. f. angew. Chem. 27, III, 213 (1914); Chem.-Ztg. 38, 332 (1914).

Schwefeldioxyd wurde bisher nur bei der Hydrolyse der fertigen Anlagerungsprodukte mit konzentrierter Salzsäure gefunden (vgl. S. 90). Im vorliegenden Falle entsteht es aber zweifellos bereits unter dem Einfluß des basischen Anilins.

Die Bildung des p,p-Diaminotriphenylmethans kann man sich wohl auf folgende Weise erklären:

Bei der Einwirkung von Anilin auf Benzylsulfonazid verläuft neben der Reaktion, welche zur Entstehung des normalen Anilids

$$C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_6H_5$$

führt, noch eine zweite, bei der 1 Mol. Sulfonazid in dem Sinne der Gleichung:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.CH_2.SO_2.N_3 = C_6H_5.CH\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix} + SO_2 + N_3H$$

unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Stickstoffwasserstoffsäure den zweiwertigen Rest $C_6H_5.CH\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix}$ entstehen läßt. Bei der Bildung des Benzylsulfonamids aus dem Azid ist anzunehmen, daß nach der Gleichung:

$$\text{II.}\quad C_6H_5.CH_2.SO_2.N_3 + 2\,C_6H_5.NH_2$$
$$= C_6H_5.CH_2.SO_2.NH_2 + N_2 + 2(NH_2.C_6H_4)'$$

2 Mol. Anilin je ein Wasserstoffatom, und zwar in der p-Stellung zur Aminogruppe, verloren haben. Diese beiden Anilinreste vereinigen sich mit dem nach Gleichung I entstandenen Rest $C_6H_5.CH\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix}$ spontan zu p,p-Diaminotriphenylmethan:

$$\text{III.}\quad C_6H_5.CH\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix} + \begin{matrix}\leftarrow C_6H_4.NH_2\\ \leftarrow C_6H_4.NH_2\end{matrix} = C_6H_5.CH\begin{matrix}\diagup C_6H_4.NH_2\\ \diagdown C_6H_4.NH_2\end{matrix}.$$

Das so erhaltene p,p-Diaminotriphenylmethan war völlig identisch mit der zuerst von Böttinger[1]) aus Benzalchlorid und Anilin dargestellten und später von O. Fischer[2]) ausführlich untersuchten Base. Die Substanz krystallisierte aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol. Beim Erhitzen auf 110° ging letzteres fort, wobei der Schmp. von 106° auf 137,5° stieg. Das Chlorhydrat der Base enthielt 2 Mol. Salzsäure. Die diazotierte Lösung der Base gab mit alkalischer Resorcin-

[1]) Ber. **11**, 276, 840 (1878).
[2]) Ann. Chem. **206**, 149 (1881).

lösung einen roten sauren Farbstoff, der aber bisher nicht näher untersucht wurde.

Benzylsulfonazid wurde endlich in derselben Weise wie mit Anilin mit Dimethylanilin behandelt. Bei der tertiären Natur der angewandten Base war in diesem Falle eine einfache Anilidbildung nicht zu erwarten. In der Tat entstand vorwiegend das normale Anlagerungsprodukt im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.SO_2.N_3 + C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2 + N_2.$$

Das so erhaltene Benzylsulfonaminodimethylanilin bildete farblose Krystalle vom scharfen Schmp. 127°. Das analoge Anlagerungsprodukt aus Benzolsulfonazid und Dimethylanilin gab bei der Hydrolyse mit Salzsäure hauptsächlich p-Aminodimethylanilin und nur kleine Mengen o-Aminodimethylanilin; die Trennung geschah mittels der Benzoylverbindungen, von denen die p-Verbindung in Alkohol sehr schwer löslich ist.[1]) Da das von uns erhaltene Benzylsulfonaminodimethylanilin einen scharfen Schmelzpunkt besitzt, welcher sich beim Umkrystallisieren nicht ändert, liegt hier wahrscheinlich nur ein Isomeres, und zwar vermutlich die p-Verbindung, vor. Die Hydrolyse unseres Benzylsulfonaminodimethylanilins ist aber bisher noch nicht ausgeführt worden.

Bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Benzylsulfonazid fanden wir dieselben Nebenprodukte wie bei der von Anilin, nämlich Stickstoffwasserstoff, Stickstoffammonium und Schwefeldioxyd. Da hier der Stickstoffwasserstoff nicht auf Grund normaler Anilidbildung wie beim Anilin entstehen kann, so ist sein Auftreten einzig auf den Zerfall eines Teiles des Benzylsulfonazids $C_6H_5.CH_2.SO_2.N_3$ in den Rest $C_6H_5.CH\langle$, SO_2 und N_3H zurückzuführen. Infolgedessen entsteht auch die analoge Base wie bei der Einwirkung von Anilin, nämlich Tetramethyl-p,p-diaminotriphenylmethan

$$C_6H_5.CH\langle \begin{matrix} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{matrix},$$

[1]) Curtius.

die Leukobase des Malachitgrüns. Das erhaltene Produkt zeigte alle Eigenschaften des wohlbekannten Körpers.[1]) Der Bildung dieser Base entsprechend konnte auch wieder das Auftreten von Benzylsulfonamid,

$$C_6H_5 . CH_2 . SO_2 . NH_2 ,$$

beobachtet werden.

Experimentelles.

Benzyl-sulfon-hydrazid, $C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.NH_2$.

20 g Benzylsulfonchlorid (Kahlbaum, Schmp. 93°) werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit 11 g Hydrazinhydrat (etwas mehr als 2 Mol.) unter Eiskühlung versetzt. Der aus Benzylsulfonhydrazid und Diammoniumchlorid bestehende Niederschlag wird abgesaugt und letzteres durch Waschen mit Eiswasser ausgezogen. Aus der Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von kaltem Wasser noch etwas Hydrazid aus. Erhalten 16,3 g entsprechend 83% der Theorie. Durch Lösen in heißem absoluten Alkohol und sofortiges Abkühlen erhält man schöne, weiße, silberglänzende Schuppen vom Schmp. 131—132° unter Gasentwicklung. Bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Benzylsulfonhydrazid ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kaltem Alkohol und unlöslich in Äther. Die Substanz reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

I. 0,1864 g gaben 0,3064 g CO_2 und 0,0933 g H_2O.
0,1220 g gaben 16,6 ccm N bei 18° und 750,5 mm.
II. 0,2628 g gaben 36 ccm N bei 19,5° und 739,5 mm.

	Berechnet für $C_7H_{10}O_2N_2S$ (186):	Gefunden: I.	II.
C	45,12	44,83	— %
H	5,41	5,60	— „
N	15,05	15,44	15,20 „ .

Die wäßrige Lösung des Hydrazids entwickelt beim Kochen lebhaft Stickstoff und Wasserstoff. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, erhält man beim Eindampfen der Lösung

---

[1]) O. Fischer, Ann. Chem. **206**, 122 (1881).

Benzylsulfinsäure, die unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zerfällt.

Salzsaures Salz. Die heiß gesättigte Lösung des Hydrazids in absolutem Alkohol wird mit frisch dargestellter ätherischer Salzsäure versetzt und schnell abgekühlt. Es scheidet sich ein farbloser Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit trockenem Äther den Schmp. 148° unter lebhafter Gasentwicklung zeigt. Die Nädelchen sind in Äther nicht, in Alkohol sehr leicht löslich und spalten beim Erhitzen Salzsäure ab.

0,2976 g gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1942 g AgCl.

Ber. für $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2, HCl$ (222,5):		Gefunden:
Cl	15,93	16,14 % .

Verbindung mit Silbernitrat. Löst man Benzylsulfonhydrazid in siedendem Wasser und kühlt, nachdem sich eine Zeit lang Gas entwickelt hat, ab, so scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat ein Niederschlag aus, der Schwefel enthält und sich leicht schwärzt. Auch die nach längerem Kochen des Hydrazids in 50 prozent. Alkohol mit Silbernitrat entstehende Fällung wird rasch schwarz. Wird dagegen das Hydrazid in absolutem Alkohol gelöst und mit absolut alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, so fällt ein farbloses, schwer lösliches Silbersalz aus, das, abfiltriert, mit Alkohol und Äther beständig bleibt und sich unter Lichtabschluß unverändert aufbewahren läßt. Es krystallisiert in silberglänzenden Blättchen, welche sich beim Lösen in Wasser schwärzen.

I. 0,1726 g gaben 19,6 ccm N bei 18,5° und 763 mm.
0,0952 g gaben 0,0190 g Silber.

II. 0,1072 g gaben 12,3 ccm N bei 17° und 753 mm.
0,1593 g gaben 0,0320 g Silber.

Berechnet für $(C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.NH_2)_2, AgNO_3$ (542):		Gefunden: I.	II.
N	12,92	13,07	13,12 %
Ag	19,90	19,96	20,09 „ .

Eine Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure gab mit dieser Silbernitratverbindung Blaufärbung. Die Färbung von Eisenvitriol konnte wohl wegen der reduzierenden Eigenschaft des abgespaltenen Hydrazins nicht beobachtet

werden. Die wäßrige Lösung der Substanz gab, mit Benzaldehyd geschüttelt, das im nachfolgenden beschriebene Benzalbenzylsulfonhydrazid vom Schmp. 139,5°.

Benzal-benzyl-sulfon-hydrazid,
$C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.N{:}CH.C_6H_5$.

Eine Lösung von 10 g Benzylsulfonhydrazid in verdünnter Salzsäure wird mit 6 g Benzaldehyd (der berechneten Menge) geschüttelt. Dabei scheidet sich die Benzalverbindung als weiße Masse ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther zeigte sie den Schmp. 133°. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus warmem absoluten Alkohol wurden weiße Nadeln erhalten, die bei 139,5° unter Gasentwicklung schmolzen.

0,2079 g gaben 18,7 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ (274):		Gefunden:
N	10,22	10,32 %.

Benzyl-sulfonsaures Diammonium, $C_6H_5.CH_2.SO_3.N_2H_5$.

Bei zweitägigem Erhitzen von 1,163 g Benzylsulfonhydrazid mit fast absolutem Alkohol entwickelten sich 70 ccm Gas (Stickstoff und Wasserstoff). Für den Austritt des gesamten Stickstoffs berechnen sich allein 140 ccm. Es hatte sich demnach nur ein Teil des Hydrazids zersetzt. Nach dem Eindampfen der alkoholischen Lösung schied sich beim Abkühlen benzylsulfonsaures Diammonium in farblosen Nadeln aus, welche gegen 150° sich zersetzten und in kaltem Wasser spielend löslich waren.

I. 0,2764 g gaben 32,8 ccm N bei 14° und 753 mm.
II. 0,1024 g gaben 12,8 ccm N bei 20° und 755 mm.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_3N_2S$ (204):	Gefunden: I.	II.
N	13,72	13,76	14,13 %.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Salzes mit Benzaldehyd, so entsteht nur gelbes Benzaldazin; Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 93°. Das Filtrat vom Benzaldazin wurde mit Äther ausgeschüttelt, die saure wäßrige Flüssigkeit mit Natron neutralisiert und zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde mit Phosphorpentachlorid geschüttelt und die zer-

flossene Masse mit Wasser versetzt, worauf sich Krystalle von Benzylsulfonchlorid vom Schmp. 93° ausschieden. Dieses wurde mit Hydrazinhydrat in der angegebenen Weise in Benzylsulfonhydrazid zurückverwandelt.

Benzyl-sulfon-azid, $C_6H_5.CH_2.SO_2.N_3$.

I. Aus Benzylsulfonhydrazid und salpetriger Säure.

10 g Hydrazid werden in Wasser und der berechneten Menge Salzsäure gelöst und bei Eiskühlung 4,5 g Natriumnitrit (ber. 3,7 g) in konzentrierter wäßriger Lösung allmählich zugefügt. Hierbei fällt das Azid sofort als krystallinischer Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit Eiswasser und krystallisiert aus heißem Alkohol um.

0,2032 g gaben 37,35 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für $C_7H_7O_2N_3S$ (197):		Gefunden:
N	21,32	21,02 %.

II. Aus Benzylsulfonchlorid und Stickstoffnatrium.

10 g Benzylsulfonchlorid werden in 160 g Alkohol unter kurzer Erwärmung, um Veresterung zu vermeiden, gelöst und sofort eine konzentrierte wäßrige Lösung von 8 g reinem Natriumazid (2 Mol. = 6,8 g) unter Kühlung zugegeben. Nach einigem Stehen und kräftigem Schütteln wird abfiltriert und das klare Filtrat mit 1 Liter Wasser versetzt, worauf das reine Azid sich krystallinisch abscheidet. Es wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Erhalten 9 g entsprechend 87 % der Theorie.

0,1642 g gaben 0,2558 g CO_2 und 0,0543 g H_2O.
0,1897 g gaben 35,2 ccm N bei 21° und 761 mm.
0,1155 g gaben 0,1346 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_7O_2N_3S$ (197):		Gefunden:
C	42,61	42,49 %
H	3,58	3,69 „
N	21,32	21,05 „
S	16,27	16,01 „ .

Benzylsulfonazid bildet farblose, feine Nadeln vom Schmp. 54°, welche in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich und mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig sind.

In kaltem Wasser ist das Azid unlöslich. In heißem Wasser schmilzt es zu einem farblosen Öl. Die mit dem Wasserdampf übergehenden Dämpfe färben blaues Lackmuspapier rot. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge löst sich Benzylsulfonazid auf und wird schnell und vollständig verseift.

0,8462 g Azid wurden mit verdünnter Natronlauge 2 Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Wasser versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert, die Stickstoffwasserstoffsäure abdestilliert und in n/10-Natronlauge aufgefangen. Verbraucht wurden 42,85 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet:	Gefunden:
N_3H	0,1847 g	0,1843 g.

Toluol und Benzylsulfonazid.

Zur quantitativen Bestimmung der entweichenden Gase wurde hier und bei allen folgenden Versuchen die Zersetzung des Azids in einem Kolben mit Schliffkühler vorgenommen. Das obere Ende des Kühlers war durch ein Trockenrohr mit einem Verdrängungsapparat verbunden, in dem das Gas über Wasser aufgefangen und gemessen wurde. Wasserlösliche Gase, wie Schwefeldioxyd, Stickstoffwasserstoff und Ammoniak, konnten nach Beendigung des Versuches im Sperrwasser nachgewiesen werden.

5 g Benzylsulfonchlorid wurden mit 100 g Toluol am Rückflußkühler mehrere Stunden gekocht. In dem Verdrängungsapparat zeigte sich keine Zunahme des Volumens.

5 g Azid in 30 g Toluol wurden ebenso 9 Stunden gekocht. Erhalten wurden 110 ccm Stickstoff; für völlige Spaltung berechnen sich 568 ccm Stickstoff. Der Versuch wurde hierauf unterbrochen, die Hauptmenge des Toluols im Vakuum abdestilliert und der Rest mit Wasserdampf behandelt. Hierbei ging der nicht angegriffene Teil des Azids mit über. Im Destillationskolben hinterblieb eine dunkle, am Glase haftende Schmiere, die mit Natronlauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digeriert wurde. Der natronalkalische Auszug wurde mit Eis abgekühlt, filtriert und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, wobei milchige Trübung eintrat, aus welcher sich beim Stehen in Eis ein gelber Niederschlag absetzte, dessen Menge jedoch zur weiteren Untersuchung zu gering war.

p-Xylol und Benzylsulfonazid.

5 g Benzylsulfonazid wurden in einer Lösung von 120 bis 150 g reinem p-Xylol (Kahlbaum) 8—10 Stunden lang im Ölbade bis nahe dem Siedepunkte erhitzt. Die Lösung färbte sich hierbei allmählich gelb bis dunkelrotbraun. Nach dieser Zeit war die Gasentwicklung beendet. Erhalten 545 ccm Gas, berechnet 568 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm. Bei weiteren drei Versuchen mit je 5 g Azid wurde jedesmal annähernd dieselbe Gasmenge gefunden. Das überschüssige p-Xylol wurde erst im Vakuum abdestilliert und der Rest mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillationskolben blieb ein dickes Öl zurück. Die Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade 1 Stunde digeriert. Dabei ging die Hauptmenge in Lösung. Die filtrierte Flüssigkeit wurde unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der gelbliche Niederschlag ward abgesaugt, gut mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 120°. Das Rohprodukt wurde in wenig absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und Wasser bis zur Trübung zugefügt. Beim Abkühlen schied sich

Benzyl-sulfon-p-xylidid, $C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2$,

in schönen, weichen, schwach gelblich gefärbten Nadeln ab, die bei 124° schmolzen.

I. 0,1708 g gaben 8,15 ccm N bei 24° und 754 mm.
0,0978 g gaben 0,0840 g $BaSO_4$.
II. 0,1353 g gaben 0,1146 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}O_2NS$ (275):	Gefunden: I.	II.
N	5,07	5,28	— %
S	11,61	11,80	11,64 „

Benzylsulfon-p-xylidid ist in verdünnten Säuren unlöslich, in heißem Wasser etwas, in Natronlauge oder Soda leicht löslich. Von Alkohol, Chloroform und Benzol wird es ebenfalls aufgenommen. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird nicht reduziert.

Das salzsaure Filtrat vom Benzylsulfon-p-xylidid wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der viel

Kochsalz enthaltende Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten schieden sich kleine Mengen

Benzyl-sulfon-amid, $C_6H_5.CH_2.SO_2.NH_2$,

in Prismen vom Schmp. 102° ab.[1])

Zur Spaltung des Benzylsulfon-p-xylidids wurden dreimal je 1 g mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure 20 Stunden im Rohr auf 110° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe entwich Schwefeldioxyd. Auf der salzsauren Lösung schwamm ein leichtbewegliches Öl, das, mit Äther aufgenommen und über Natrium destilliert, eine Flüssigkeit vom ungefähren Siedep. 106° und den Eigenschaften des Toluols ergab. Die salzsaure Lösung wurde nach dem Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser abfiltriert und zur Trockne verdampft. Das hierbei unrein zurückbleibende Gemisch von salzsaurem und schwefelsaurem p-Xylidin — unzersetzte Benzylsulfonsäure ließ sich nicht mehr nachweisen — wurde mit Natronlauge versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das milchige Destillat löste sich klar in Salzsäure auf. Beim Verdunsten im Vakuum hinterblieb ein rein weißes Chlorhydrat, das die Eigenschaften und den Schmp. 228° des reinen salzsauren p-Xylidins zeigte.

0,1184 g gaben 0,1088 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{11}N$, HCl (157,5):		Gefunden:
Cl	22,54	22,72 %.

Naphtalin und Benzylsulfonazid.

10 g Benzylsulfonazid wurden mit 100—120 g Naphtalin am Rückflußkühler im Ölbad allmählich auf 170° erhitzt. Die Stickstoffentwicklung begann schon bei 140° und war nach 2—3 Stunden beendet. Erhalten wurden in 4 Versuchen durchschnittlich 1100 ccm; berechnet 1136 ccm. Der braungefärbte krystalline Kuchen wurde zur Entfernung des überschüssigen Naphtalins 8—10 Stunden mit Wasserdampf destilliert. Der feste, dunkle Rückstand ward nach dem Abgießen des Wassers in heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt, bis

[1]) Otto u. Lüders, Ber. 13, 1287 (1880).

gerade Trübung eintrat, und dann unter Zusatz von wenig Tierkohle 15 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen schieden sich gelbliche Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus wenig heißem absoluten Alkohol bei 146° schmolzen. Aus dem Filtrat ward durch Zusatz von Wasser noch etwas Substanz gewonnen. Die Ausbeute an

Benzyl-sulfon-α-naphtalid, $C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_{10}H_7$,

betrug 11,5 g oder 76,3% der Theorie. Die Substanz ist in Natronlauge sehr leicht löslich und fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder aus. Sie löst sich ferner leicht schon in kaltem Alkohol, sowie in Äther oder Chloroform.

0,2470 g gaben 0,6196 g CO_2 und 0,1162 g H_2O.
0,2838 g gaben 12,2 ccm N bei 22° und 752,5 mm.
0,1650 g gaben 0.1304 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2NS$ (297):		Gefunden:
C	68,64	68,41 %
H	5,09	5,26 „
N	4,71	4,79 „
S	10,79	10,86 „ .

Zur Spaltung des Benzylsulfon-α-naphtalids wurden je 3 g mit je 25 ccm konz. Salzsäure im Rohr 20 Stunden auf 125—130° erhitzt. Beim Öffnen entwich Schwefeldioxyd. Der Röhreninhalt war von einer lockeren, weißen Salzmasse neben einem harzigen, länglichen Kuchen erfüllt. Ein Ring von Öl, wie bei der Einwirkung von Salzsäure auf Benzylsulfon-p-xylidid, war nicht vorhanden. Der harzige Kuchen wurde mechanisch aus der Flüssigkeit isoliert, abgepreßt und nochmals mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure im Rohr einen Tag lang auf 125° erhitzt. Es war von neuem etwas lockere Salzmasse entstanden, das Harz aber zum größten Teil unverändert. Die salzsauren Flüssigkeiten wurden verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, um eventuell Toluol, Benzylchlorid oder Benzylalkohol zu entziehen, hierauf auf dem Wasserbad eingedampft, bis sich eine Salzkruste bildete, und dann im Exsiccator weiter verdunstet. Der ätherische Auszug wurde nach dem Trocknen mit wenig Tierkohle unter Rückfluß gekocht, filtriert und abdestilliert. Es hinterblieb wenig von

einem braun gefärbten Öl, das die Augen zu Tränen reizte (Benzylchlorid?), aber nicht näher charakterisiert werden konnte. Das durch Einengen der salzsauren Lösung erhaltene Salz wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde mit Pottasche getrocknet, mit Tierkohle entfärbt und verdunstet. Das zurückbleibende Öl wurde mit Wasserdampf destilliert, der milchige Inhalt der Vorlage in Salzsäure klar gelöst und im Vakuum zur Trockne verdampft. Es hinterblieb reines salzsaures α-Naphtylamin, das in kaltem Wasser schwer löslich[1]) ist und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sublimiert.

0,0878 g gaben 6,3 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9N$, HCl (179,5):		Gefunden:
N	7,80	7,98 %.

Das Salz zeigte dieselben Eigenschaften wie ein durch Hydrolyse von synthetischem Benzylsulfon-α-naphtalid hergestelltes Präparat. Beide Salze gaben mit Natronlauge nach dem Ausäthern und Verdunsten der ätherischen Lösung reines α-Naphtylamin vom Schmp. 50°.

Der bei der Spaltung als amorphe Masse im Einschlußrohr befindliche Körper bestand zum Teil aus salzsaurem α-Naphtylamin. Er wurde fein gepulvert, mit Natronlauge kurze Zeit erwärmt und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde gut getrocknet, mit wenig Tierkohle zum Sieden erhitzt und abdestilliert. Der Rückstand gab, in Ligroin gelöst, beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas eine weiße Fällung des salzsauren Amins. Bei einem zweiten Versuch wurde die amorphe Masse mit Natronlauge versetzt, das α-Naphtylamin mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben und wie oben identifiziert.

Benzyl-sulfon-α- bzw. β-naphtalid, $C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_{10}H_7$.

(Aus Benzylsulfonchlorid und α- bzw. β-Naphtylamin.)

Benzylsulfon-α-naphtalid. 5 g Benzylsulfonchlorid wurden mit 8 g α-Naphtylamin (2 Mol.) innig verrieben und im

[1]) Zinin gibt leicht löslich in Wasser an. Dies. Journ. 27, 147 (1842).

Wasserbad auf 75° erwärmt. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung schmolz die Masse schnell zusammen, wurde aber bald wieder fest. Das entstandene salzsaure α-Naphtylamin ward durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und das von der Lösung getrennte Benzylsulfon-α-naphtalid mit warmem Wasser gut ausgewaschen. Es ward sodann mit Eisstückchen verrieben, durch Digerieren mit Natronlauge gelöst und aus dem Filtrat mit verdünnter Salzsäure unter Kühlung wieder gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem absoluten Alkohol schmolz der Körper wie der aus dem Benzylsulfonazid dargestellte bei 146°. Eine weitere Menge wurde aus dem von der Natronlauge nicht gleich aufgenommenen Rückstand gewonnen durch Lösen in wenig heißem Alkohol und Ausfällen mit 80—100 ccm Wasser als feine Emulsion. Diese wurde nunmehr nach Zusatz von etwas Natron durch Digerieren in Lösung gebracht und mit verdünnter Salzsäure in der oben beschriebenen Weise wieder abgeschieden.

0,1960 g gaben 7,5 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2NS$ (297):		Gefunden:
N	4,71	4,39 %.

Benzylsulfon-β-naphtalid. Wurde auf gleiche Weise wie der α-Körper erhalten; man muß das trockene Gemisch von Benzylsulfonchlorid und β-Naphtylamin aber im Ölbad auf 120—130° erhitzen. Die weitere Verarbeitung ist dieselbe wie bei der α-Verbindung. Benzylsulfon-β-naphtalid bildet wie die α-Verbindung Nadeln, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen und fast bei derselben Temperatur, bei 148,5°, schmelzen.

0,1896 g gaben 0,1524 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2NS$ (297):		Gefunden:
S	10,79	11,04 %.

Ein Vergleich der Mischschmelzpunkte des Anlagerungsproduktes von Benzylsulfonazid an Naphtalin und der synthetisch aus Benzylsulfonchlorid und Naphtylaminen dargestellten α- und β-Verbindungen ergab folgendes Resultat: Der Mischschmelzpunkt der beiden Benzylsulfon-α-naphtalide zeigte keine Erniedrigung, er blieb bei 146°. Der Mischschmelzpunkt der

synthetischen β-Verbindung mit dem aus dem Azid gewonnenen Anlagerungsprodukt (α-Verbindung) fiel dagegen von 148,5° bzw. 146° auf 120°. In gleichem Maße fiel der Mischschmelzpunkt der synthetischen α-Verbindung (146°) und der synthetischen β-Verbindung (148,5°) auf 122°.

Anilin und Benzylsulfonazid.

10 g Benzylsulfonazid wurden mit 130—150 g frisch destilliertem, völlig wasserfreiem Anilin am Rückflußkühler in der S. 99 beschriebenen Apparatur im Ölbade 6—8 Stunden lang erhitzt, indem man die Temperatur langsam von 140—175° steigen ließ. Entwickelt wurden 750 ccm Gas, während bei völliger Zersetzung des Azids in Stickstoff und den starren Rest theoretisch 1136 ccm Stickstoff abgespalten werden konnten. Nach Beendigung der Gasentwicklung zeigte sich im Kühler ein weißes Sublimat, das für sich isoliert wurde. Es erwies sich als

Stickstoffammonium, $N_3.NH_4$.

Es sublimierte bei gelindem Erwärmen unzersetzt, entwickelte mit Natronlauge Ammoniak, war spielend in kaltem Wasser löslich und gab mit Silbernitrat explosives Silberazid, welches sich in verdünnter warmer Salpetersäure auflöste. Die 5 Liter Sperrwasser, welche beim Auffangen des Gases verwendet wurden, reagierten deutlich sauer. Es war darin trotz der großen Verdünnung Stickstoffwasserstoff durch Zusatz von Silbernitrat sofort nachzuweisen. Eine Probe gab auf Zusatz von Chlorbarium eine geringe Fällung von Bariumsulfat, die sich auf Zusatz von Brom deutlich verstärkte. Es war also Schwefeldioxyd in das Wasser gelangt. Die ganze Wassermenge wurde mit etwas Brom versetzt, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Chlorbarium gefällt. Nunmehr schied sich ein kräftiger Niederschlag von Bariumsulfat ab.

Nach den weiter erhaltenen Produkten, Benzylsulfonanilid und p,p-Diaminotriphenylmethan, mußten sehr beträchtliche Mengen Stickstoffwasserstoff entstanden sein (vgl. S. 93). Bekanntlich vermag letzterer bei hoher Temperatur im trockenen Zustande mehr oder weniger vollständig in Stickstoff und Stickstoffammonium zu zerfallen. Das Sublimat von Stickstoffammonium im Kühler rührt zweifellos von dieser Umsetzung

her. Die erhaltene Stickstoffmenge von 750 ccm wird also zum Teil aus Stickstoffwasserstoff durch Zersetzung entstanden sein.

Im ganzen wurden 50 g Benzylsulfonazid mit Anilin in Reaktion gebracht und jedesmal ungefähr dieselbe Gasmenge wie oben erhalten.

Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das überschüssige Anilin im Vakuum abdestilliert und der dunkle ölige Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Dabei ging noch etwas reines Anilin mit den Wasserdämpfen über und Spuren einer Base, welche zum Erstarren neigte. Das wäßrige Destillat wurde mit Salzsäure eingedampft und der krystallinische Rückstand von salzsaurem Anilin als Diazoamidobenzol bzw. als Amidoazobenzol charakterisiert. Im Kolben verblieb eine unlösliche, dicke, halbfeste Substanz, die beim Digerieren mit Natronlauge teilweise mit brauner Farbe in Lösung ging. Nach dem Abkühlen ward die alkalische Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge nochmals ebenso behandelt. Die eisgekühlten alkalischen Filtrate wurden möglichst genau mit Salzsäure neutralisiert, wobei Benzylsulfonanilid als weiße, krystallinische Masse ausfiel. Die Substanz wurde aus verdünntem heißen Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene

Benzyl-sulfon-anilid, $C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_6H_5$,

bildet weiße Nadeln, die bei 102° schmelzen. Es ist in heißem Wasser, auch in Alkohol, Chloroform und Äther leicht löslich. Es reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung. Erhalten aus 10 g Benzylsulfonazid 4,8 g Anilid, entsprechend 38% der Theorie.

I. 0,1474 g gaben 0,3400 g CO_2 und 0,0720 g H_2O.
0,1534 g gaben 8,15 ccm N bei 16° und 757 mm.
0,1736 g gaben 0,1624 g $BaSO_4$.
II. 0,1734 g gaben 8,6 ccm N bei 20° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2NS$ (247):	Gefunden: I.	II.
C	63,11	62,91	— %
H	5,3	5,46	— „
N	5,67	6,14	5,63 „
S	12,97	12,84	— „

Benzyl-sulfon-anilid, $C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_6H_5$.
(Aus Benzylsulfonchlorid und Anilin.)

10 g Benzylsulfonchlorid wurden mit 30 g Anilin eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach der Entfernung des überschüssigen Anilins durch Destillation im Vakuum und mittels Wasserdampf wurde der Rückstand mit heißem verdünnten Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle gekocht. Beim Abkühlen schieden sich weiße Nadeln ab vom Schmp. 102°. Sie zeigten alle Eigenschaften der nach dem vorigen aus Benzylsulfonazid erhaltenen Substanz.

0,2238 g gaben 11,65 ccm N bei 20,5° und 751 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2NS$ (247):		Gefunden:
N	5,67	5,84 %.

Hydrolyse. 1 g Benzylsulfonanilid mußte zur völligen Spaltung mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure 20 Stunden im Rohr auf 110° erhitzt werden. Beim Öffnen der Bombe entwich in das vorgelegte Wasser Schwefeldioxyd. Zur Bestimmung des Schwefeldioxyds und der Schwefelsäure wurde der Rohrinhalt, auf dem ein Ring von Toluol schwamm, mit Wasser verdünnt und mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt. Hierbei wurde das Anilin als Tribromanilin gefällt. Dieses wuzde abfiltriert und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es bildete danach weiße, wollige Nadeln vom Schmp. 118°. Das Filtrat wurde mit Chlorbarium versetzt und das ausgefällte Bariumsulfat gewogen. Erhalten 0,8794 g $BaSO_4$, berechnet 0,9447 g $BaSO_4$.

Bei einem zweiten Versuch mit 1 g Benzylsulfonanilid wurde das auf der Salzsäure befindliche Öl nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser mit Äther ausgezogen, mit Glaubersalz getrocknet und über metallischem Natrium destilliert. Gegen 106° destillierte die Hauptmenge als leicht bewegliches Öl über. Es zeigte die Eigenschaften des Toluols. Die vom Toluol befreite salzsaure Lösung wurde filtriert und eingedampft, wobei ein krystallinischer Rückstand von salzsaurem Anilin neben etwas schwefelsaurem Anilin zurückblieb. Nach Zusatz von Natronlauge wurde mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Öl löste sich in Salzsäure klar auf. Die salzsaure Lösung wurde im Vakuumexsiccator zur Trockne verdampft. Erhalten 0,41 g salzsaures Anilin, berechnet 0,5240 g. Das so erhaltene Salz gab in wäßriger Lösung mit Natriumnitrit gelbes Diazoamidobenzol, das, mit Anilin und Eisessig erwärmt und in verdünnte Salzsäure gegossen, das charakteristische violette salzsaure Amidoazobenzol ergab.

Bei einem dritten Versuch mit 1 g Benzylsulfonanilid wurde die neben dem Schwefeldioxyd entstandene Schwefelsäure bestimmt. Zu dem Zwecke wurde der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, mit Äther vom Toluol befreit, filtriert und mit Bariumchlorid gefällt. Erhalten

0,1820 g $BaSO_4$; berechnet für den gesamten Schwefel 0,9447 g $BaSO_4$. Von den 12,97% Schwefel, welche das Anilid enthält, waren also spontan nur 2,5% in der salzsauren Lösung in Schwefelsäure übergegangen.

Benzyl-sulfon-amid, $C_6H_5.CH_2.SO_2.NH_2$.

Diesen Körper erhielten wir bei der Einwirkung von Anilin auf Benzylsulfonazid, als der alkalische Auszug des Reaktionsproduktes, aus welchem durch Neutralisieren mit Salzsäure das oben beschriebene Anilid ausgefällt worden, zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen wurde. Die alkoholische Lösung ward mit Tierkohle entfärbt und eingeengt, worauf sich das Sulfamid in Nadeln vom Schmp. 102,5° ausschied.

0,0434 g gaben nach Casparini 0,0599 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_9O_2NS$ (171):		Gefunden:
S	18,74	18,96%.

Zum Vergleich wurde Benzylsulfamid aus Benzylsulfonchlorid mit starkem wäßrigen Ammoniak dargestellt. Es zeigte nach dem Umkrystallisieren den gleichen Schmp. 102,5°. Auch der Mischschmelzpunkt der auf beiden Wegen gewonnenen Sulfamide war derselbe. Der Mischschmelzpunkt von Benzylsulfonanilid, das ebenfalls bei 102° schmilzt, mit Benzylsulfonamid lag dagegen bei 80°.

p,p-Diamino-triphenyl-methan, $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$.

Nachdem die vorher beschriebenen Substanzen, Benzylsulfonanilid und Benzylsulfonamid, mit Natronlauge aus dem Einwirkungsprodukt von Anilin auf Benzylsulfonazid ausgezogen waren, hinterblieb ein dunkler Rückstand, der bis auf einen harzigen Rest sich beim Digerieren mit verdünnter Salzsäure auflöste. Die salzsaure Lösung ward in eiskalte Natronlauge unter Rühren tropfenweise eingetragen, wobei die Base in weißen Flocken ausfiel. Diese wurden beim Absaugen zu einem festen, grauen Kuchen zusammengepreßt. Er ward möglichst bald, da er sich am Licht violett färbte, in wenig Alkohol gelöst, mit Wasser als milchige Emulsion wieder gefällt und diese mit Salzsäure bis zur Lösung versetzt. Nach dem Ab-

filtrieren geringer Verunreinigungen ward die Lösung im Exsiccator zur Trockne gebracht. Das so erhaltene salzsaure Salz ward in Wasser und etwas Salzsäure gelöst, nochmals filtriert und wieder tropfenweise unter stetigem Umrühren in eisgekühlte Natronlauge eingetragen. Die Base schied sich als weißer, käsiger Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Eiswasser gut gewaschen unter Lichtabschluß im Exsiccator getrocknet ward. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Benzol lag der Schmelzpunkt der so erhaltenen schönen Prismen bei 106°. 10 g Azid gaben 3,2 g entsprechend 35,8% der Theorie. Die Substanz zeigte mit Natrium keine Heparreaktion und lieferte, nach Carius oder Casparini in Salpetersäure oxydiert, keine Schwefelsäure. Die Analysen führten zu der Formel $C_{25}H_{24}N_2$.

I. 0,1976 g gaben 0,6150 g CO_2 und 0,1198 g H_2O.
0,3198 g gaben 22,3 ccm N bei 16° und 752 mm.
II. 0,1860 g gaben 0,5782 g CO_2 und 0,1120 g H_2O.
0,2454 g gaben 17,3 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{25}H_{24}N_2$ (352):	Gefunden: I.	II.
C	85,18	84,88	84,78 %
H	6,87	6,78	6,74 „
N	7,95	8,00	7,98 „ .

Die Substanz verlor beim Erhitzen über 100° 1 Mol. Benzol, das demnach als Krystallbenzol gebunden ist. Das zuerst von Böttinger[1]) aus Benzalchlorid mit Anilin dargestellte p,p-Diaminotriphenylmethan wird ebenfalls mit 1 Mol. Krystallbenzol beschrieben. Den richtigen Schmelzpunkt für die benzolhaltige wie für die benzolfreie Substanz hat zuerst O. Fischer[2]) angegeben.

0,0552 g hinterließen nach dem Erwärmen auf 110° 0,0431 g.
Gefunden: 0,0121 g Benzol; berechnet: 0,0122 g Benzol.

Die benzolfreie krystalline Base schmolz bei 137,5° und bildete aus Äther kugelige Aggregate vom Schmp. 139°.

Molekulargewichtsbestimmung der mit 1 Mol. Benzol krystallisierten Substanz:

---

[1]) Ber. **11**, 276, 840 (1878).
[2]) Ann. Chem **206**, 149 (1881).

A. Durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol.

I. 0,0942 g gaben in 23,15 g Benzol 0,055° Erniedrigung.
II. 0,2114 g „ „ „ 0,125° „

	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$:	Gefunden: I.	II.
M	352	377	373

B. Durch Siedepunktserhöhung in Äther.

I. 0,1362 g gaben in 11,38 g Äther 0,151° Erhöhung.
II. 0,2528 g „ „ „ 0,277° „

	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$:	Gefunden: I.	II.
M	352	167	169

Die Gefrierpunktserniedrigung gibt das richtige Molekül. Sie wird durch das Krystallbenzol nicht beeinflußt, da es dieselbe Substanz wie das Lösungsmittel ist. Die Siedepunktserhöhung der ätherischen Lösung der benzolhaltigen Base ergibt aber nur die Hälfte des berechneten Molekulargewichtes, da naturgemäß in der Ätherlösung das Gesamtmolekül $C_{25}H_{24}N_2$ in zwei Moleküle, nämlich $C_{19}H_{18}N_2$ und C_6H_6, gespalten ist.

Das so erhaltene p,p-Diaminotriphenylmethan reduzierte selbst beim Erhitzen ammoniakalische Silberlösung nicht. Salpetersäure färbte die Substanz bei Gegenwart von Schwefelsäure blutrot. Die Farbstoffbildung, welche die diazotierte Base mit Phenol ergibt, hat schon Mazzara untersucht.[1]) Wir fanden, daß die diazotierte salzsaure Lösung, in einen Überschuß von Resorcin in alkalischer Lösung eingetragen, beim Neutralisieren mit verdünnter Essigsäure einen roten Farbstoff abschied, der in Benzol und Äther schwer, in Natronlauge, Alkohol und Chloroform leichter löslich war, aber nicht weiter untersucht wurde. Die von O. Fischer[2]) beschriebene Violettfärbung in alkoholischer Lösung bei der Oxydation mit Chloranil konnten wir an unserer Base ebenfalls sehr schön beobachten.

Salzsaures Salz. Die benzolfreie Base wurde in wenig mäßig konzentrierter heißer Salzsäure gelöst. Beim Abkühlen schied sich das noch unbekannte Hydrochlorid in schönen,

[1]) Gazz. chim. **14**, 510 (1884).
[2]) Ann. Chem. **206**, 151 (1881).

kleinen Nadeln ab. Das in Salzsäure schwer lösliche Salz wurde im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1152 g gaben 0,0944 g AgCl.

Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2$, 2 HCl (347):		Gefunden:
Cl	20,43	20,26 %.

Dimethylanilin und Benzylsulfonazid.

7,5 g Benzylsulfonazid wurden mit 80 g Dimethylanilin am Rückflußkühler zuerst auf dem Wasserbad, dann bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung im Graphitbad zum Sieden erhitzt. Erhalten wurden gegen 650 ccm Gas, berechnet 853 ccm Stickstoff. In dem Sperrwasser ließ sich schweflige Säure und Stickstoffwasserstoff nachweisen. Das überschüssige Dimethylanilin wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Zurück blieb ein helles Öl. Es wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und dann zweimal mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und hinterließ beim Abdestillieren ein Öl, das nach einiger Zeit kryställinisch erstarrte. Ein noch anhaftender flüssiger dunkler Anteil wurde mit kaltem absoluten Alkohol ausgezogen. Die nunmehr farblose, krystallinische Masse ward abgepreßt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Tafeln vom Schmp. 93° zeigten alle Eigenschaften des zuerst von O. Fischer[1]) aus Bittermandelöl und Dimethylanilin mittels Chlorzink dargestellten

Leukomalachitgrüns, $C_6H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$.

Die Ausbeute an reiner Base betrug 0,6 g.

0,1452 g gaben 11,2 ccm N bei 16° und 751 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2$ (330):		Gefunden:
N	8,49	8,84 %.

Zur weiteren Charakterisierung bereiteten wir noch das schon von O. Fischer[2]) beschriebene Platinsalz durch Eintragen alkoholischer, mit konzentrierter Salzsäure versetzter Platinchloridlösung in die alkoholische Lösung der Base. Der weiße Niederschlag, der sich sogleich schwach grünlich färbte,

[1]) Ann. Chem. **206**, 122 (1881).
[2]) Ebenda S. 126.

wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Beim Aufbewahren oxydiert sich das Platinsalz und wird dabei schmutziggrün. Es zeigte die erwartete Zusammensetzung.

0,0602 g gaben 0,0157 g Pt.

Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2, H_2PtCl_6$ (739,72):		Gefunden:
Pt	26,33	26,08 %.

Nach mehrere Monate langem Stehen schieden sich aus dem alkoholischen Filtrat vom Leukomalachitgrün Krystalle aus, die etwas niedriger, bei 90°, schmolzen. Ihre Menge betrug 0,25 g. Diese Substanz erwies sich gleichfalls als Leukomalachitgrün.

Der natronalkalische Auszug des Einwirkungsproduktes von Dimethylanilin auf Benzylsulfonazid wurde auf dem Wasserbade vom Äther befreit und mit Essigsäure genau neutralisiert, wobei sich ein Öl abschied. Dieses erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Das Rohprodukt (1,9 g) vom Schmp. 105° ward in siedendem Äther gelöst und eine Stunde mit wenig Tierkohle am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Filtrat schieden sich schon beim Erkalten weiße Krystalle aus. Der Rest wurde durch Eindunsten des Äthers erhalten. Schmp. 127°, der sich beim Umkrystallisieren aus Äther nicht änderte. Diese Verbindung zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung des

Benzyl-sulfon-amino-dimethylanilins,
$C_6H_5.CH_2.SO_2.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$.

0,1064 g gaben 0,0845 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_2N_2S$ (290):		Gefunden:
S	11,05	10,91 %.

Die mit Essigsäure angesäuerte alkalische Lösung wurde nach der Trennung vom ausgeschiedenen Benzylsulfonaminodimethylamin zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahiert. Aus dem alkoholischen Auszug krystallisierte nach dem Eindunsten

Benzyl-sulfon-amid, $C_6H_5.CH_2.SO_2.NH_2$,

in gelblichen Nadeln vom Schmp. 102°. Eine Mischung der Substanz mit auf anderem Wege aus Benzylsulfonchlorid mit Ammoniak bereitetem Amid schmolz bei der gleichen Temperatur.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

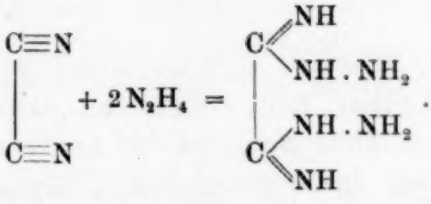
159. Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile;

von

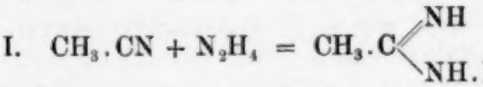
Ernst Müller und **Leonhard Herrdegen.**[1])

(Eingegangen am 12. März 1921.)

Curtius und Dedichen[2]) erhielten beim Einleiten von Cyan in Hydrazinhydrat eine weiße, krystallinische Substanz, die sie als Carbohydrazimin bezeichneten, und die durch Anlagerung von 2 Mol. Hydrazin an die beiden Cyangruppen entstanden war:



Curtius und Dedichen[3]) haben weiter gezeigt, daß auch die Nitrile, wenn auch erst bei höherer Temperatur und unter Druck, mit Hydrazinhydrat zu reagieren vermögen. Nach ihrer Auffassung verläuft die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acetonitril folgendermaßen: Zunächst lagert sich Hydrazin an das Nitril an unter Bildung von Methylcarbohydrazimin. Von diesem vereinigen sich darauf bei der hohen Temperatur 2 Mol. unter Austritt von Hydrazin zu Methylhydrazicarbimin

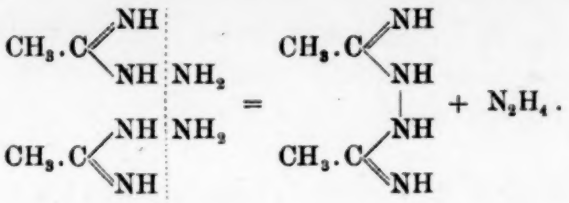


---

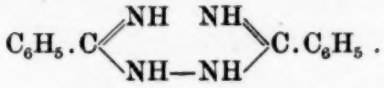
[1]) Leonhard Herrdegen, „Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile". Inaug.-Diss. Heidelberg 1918. Druck von J. Hörning.

[2]) Dies. Journ. [2] **50**, 245 (1894); **52**, 272 (1895).

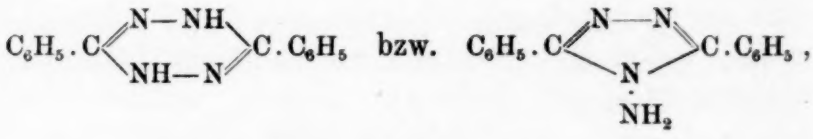
[3]) Ebenda.

II. 

Ganz analog lieferte Hydrazinhydrat mit Benzonitril Phenylhydrazicarbimin,



Letzteres müßte identisch sein mit dem zuerst von Pinner[1]) aus Benzimidoäther und Hydrazin erhaltenen Dibenzenylhydrazidin, ist aber in Wirklichkeit Diphenyl-Isodihydrotetrazin[2]), das man jetzt nach dem Vorgang von Bülow[3]) als Diphenyl-N-aminotriazol,



betrachtet. Die Substanz enthält somit 2 Wasserstoffatome weniger, als Curtius und Dedichen angenommen hatten. Tatsächlich hatten diese auch bei der Analyse weniger Wasserstoff gefunden, als das vermeintliche Dihydrazidin verlangt.[4]) Auch die aus Acetonitril dargestellte Verbindung gehört nach ihrem ganzen Verhalten in die Reihe der N-Aminotriazole.

Dedichen[5]) äußerte später die Vermutung, daß bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrile diese zunächst unter Verseifung und Ammoniakabspaltung primäre Säurehydrazide liefern und letztere darauf, wie beim Erhitzen für

---

[1]) Ber. **26**, 2130 (1893).

[2]) Pinner u. Caro, Ber. **27**, 3274, Anm. 1 (1894); vgl. auch Curtius, dies. Journ. [2] **52**, 272 (1895).

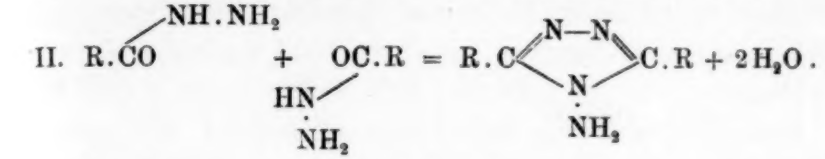
[3]) Ber. **39**, 2618, 4106 (1906); vgl. dazu Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. **40**, 1470 (1907); Stollé, dies. Journ. [2] **75**, 94, 416 (1907); Busch, Ber. **40**, 2093 (1907).

[4]) Curtius u. Dedichen, dies. Journ. [2] **50**, 256 (1894).

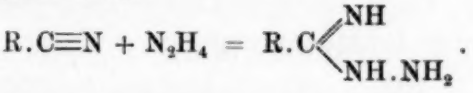
[5]) Ber. **39**, 1855 (1906).

sich nach Pellizari[1]) und Stollé[2]), in N-Aminotriazole übergehen:

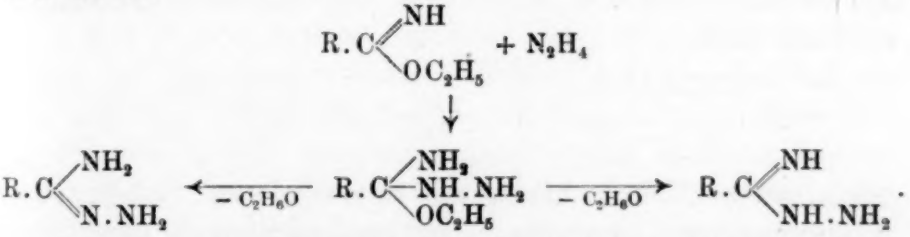
I. $R.CN + NH_2.NH_2, H_2O = R.CO.NH.NH_2 + NH_3$.

II. 

Es ist aber wahrscheinlicher anzunehmen, daß hierbei nach der ursprünglichen Ansicht von Curtius und Dedichen[3]) und ganz, wie bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Cyan[4]), eine Anlagerung von Hydrazin an die Cyangruppe stattfindet und so zunächst ein Carbohydrazimin oder Monohydrazidin erhalten wird:



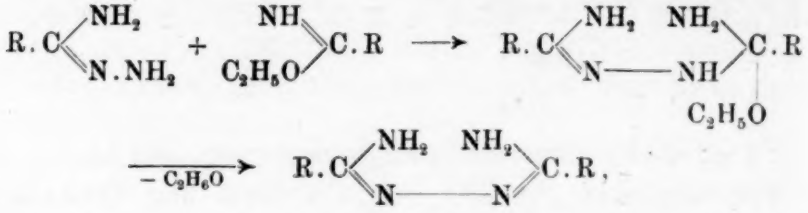
Monohydrazidine wurden zuerst von Pinner[5]) dargestellt im Laufe seiner schönen und umfassenden Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther. Bei dieser Reaktion entsteht wohl zunächst ein freilich nicht faßbares Additionsprodukt, aus dem sodann Alkohol austritt, wobei entweder ein Amidhydrazon oder das tautomere Imidhydrazid sich bildet:



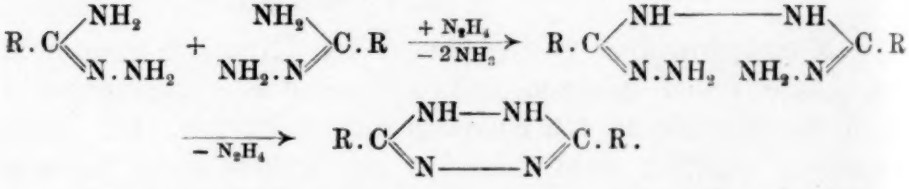
Pinner betrachtet die Monohydrazidine auf Grund ihres gesamten chemischen Verhaltens als Amidverbindungen, weist indessen auch auf die Möglichkeit einer Tautomerie hin. Die Monohydrazidine, die einzigen direkten Einwirkungsprodukte

[1]) Gazz. chim. **26**, II, 430 (1896); Chem. Zentralbl. **1899**, I, 1240.
[2]) Dies. Journ. [2] **68**, 464 (1903).
[3]) Dies. Journ. [2] **50**, 246 (1894).
[4]) Ebenda S. 245.
[5]) Ber. **27**, 984, 3273 (1894); **28**, 465 (1895); **30**, 1871, 2010 (1897); Ann. Chem. **297**, 221 (1897); **298**, 1 (1897).

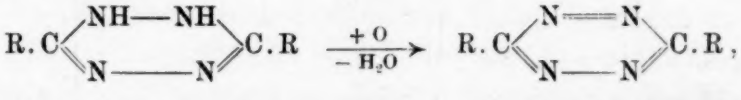
von Hydrazin auf Imidoäther, sind nun aber äußerst reaktionsfähig, so daß schon bei ihrer Entstehung ein Teil stets weiter umgewandelt wird. So bilden sich daraus mit unverändertem Imidoäther unter Abspaltung von Alkohol die Dihydrazidine,



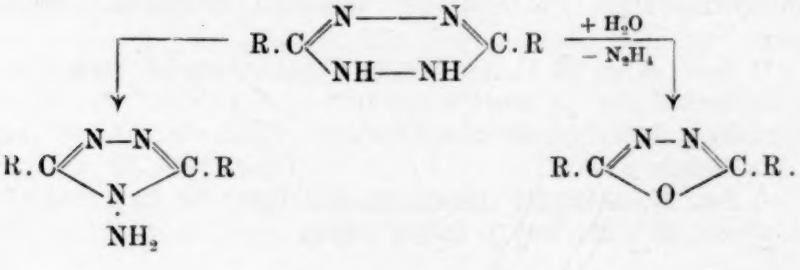
während bei Gegenwart kleiner Mengen freien Hydrazins die ringförmigen Dihydrotetrazine erhalten werden, indem 2 Mol. Monohydrazidin mit 1 Mol. Hydrazin unter Austritt von 2 Mol. Ammoniak ein nicht existenzfähiges Zwischenprodukt liefern, das sofort wieder Hydrazin abgibt:



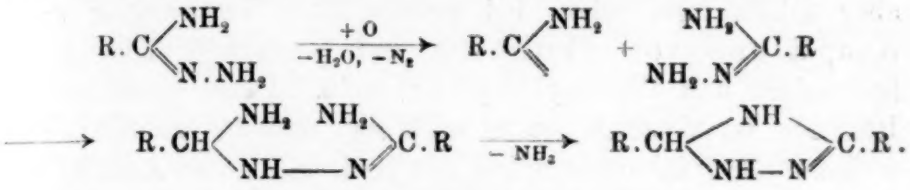
Die rötlichgelben Dihydrotetrazine, die als Hydrazoverbindungen schon durch den Sauerstoff der Luft zu den zugehörigen Azokörpern, den tief scharlach- bis blauroten Tetrazinen, oxydiert werden,



gehen weiter beim Erhitzen mit konzentrierten Säuren unter Ringverengerung einerseits in farblose, nicht mehr oxydationsfähige, isomere N-Aminotriazole (Iso-Dihydrotetrazine) über, andererseits durch Austausch der Hydrazogruppe gegen Sauerstoff in Furodiazole (Diazoxole):



Eine besonders merkwürdige freiwillige Zersetzung erfahren die Monohydrazidine endlich durch Kalilauge: Unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwicklung von Stickstoff entsteht aus 1 Mol. Monohydrazidin ein nicht existenzfähiges Zwischenprodukt, das sich sofort mit einem zweiten Mol. unveränderten Monohydrazidins vereinigt, diese Verbindung verliert spontan Ammoniak und liefert ein Dihydrotriazol:



So stellt das Reaktionsprodukt aus salzsaurem Imidoäther, Kalilauge und Hydrazinsulfat immer ein kompliziertes Gemisch von Monohydrazidinen, Dihydrazidinen, Dihydrotetrazinen, Tetrazinen und Dihydrotriazolen dar.

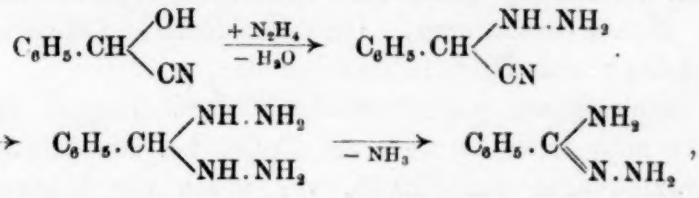
Nach diesen grundlegenden Untersuchungen von Pinner durfte man auch in unserem Falle, bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrile, vor allem die Bildung von Dihydrotetrazinen und Tetrazinen erwarten. Daß solche tatsächlich hierbei entstehen, deutet schon eine Bemerkung in der alten Arbeit von Curtius und Dedichen an. Sie beobachteten nämlich, daß sich die wäßrige Lösung des aus Acetonitril und Hydrazinhydrat im Rohr bei 150° erhaltenen Produktes an der Luft violettrot färbte.[1]) Diese Erscheinung läßt sich nur durch Oxydation von vorhandenem Dimethyldihydrotetrazin zum entsprechenden Tetrazin erklären. Später fanden K. A. Hofmann und Ehrhart[2]), daß Benzonitril beim Stehen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung bald starke Rotfärbung zeigte und beim Durchleiten von Luft Diphenyltetrazin sich daraus abschied.

Wir vermuten, daß die N-Aminotriazole auch hier nicht unmittelbar aus den Monohydrazidinen sich bilden, sondern sekundär aus Dihydrotetrazinen durch Umlagerung infolge der angewandten hohen Temperatur hervorgehen. So haben Curtius, Darapsky und Müller[3]) schon vor längerer Zeit gefunden,

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 256 (1894).
[2]) Ber. **45**, 2732 (1912). [3]) Ber. **40**, 822 (1907).

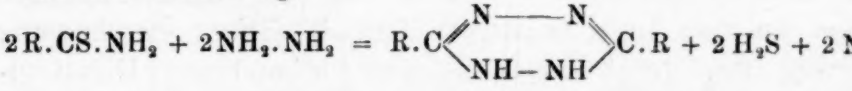
daß das unsubstituierte Dihydrotetrazin bereits beim Schmelzen sich in N-Aminotriazol umlagert; ein analoges Verhalten zeigt nach neueren Beobachtungen[1]) auch Dimethyldihydrotetrazin.

Einen besonderen Verlauf nimmt die von Darapsky[2]) untersuchte Einwirkung von Hydrazin auf Mandelsäurenitril; man sollte aus diesem Oxysäurenitril eigentlich die Bildung eines Hydrazinosäurenitrils erwarten, in Wirklichkeit aber erhält man schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Blausäure und Ammoniak Dibenzenylhydrazidin und Diphenyldihydrotetrazin. Diese eigentümliche Reaktion ist vielleicht so zu erklären, daß das zunächst entstehende Hydrazinosäurenitril mit Hydrazin unter Austritt von Blausäure ein unbeständiges Zwischenprodukt liefert, das sofort Ammoniak verliert und so Monobenzenylhydrazidin liefert,



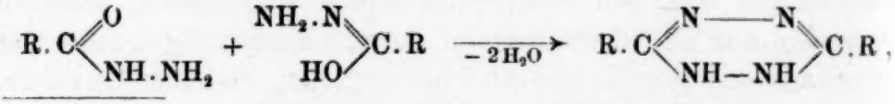
welch letzteres endlich weiter in Dibenzenylhydrazidin und Diphenyldihydrotetrazin übergeht.

Dihydrotetrazine entstehen ferner, wie Junghahn[3]) gefunden hat, durch Einwirkung von Hydrazin auf Thiamide nach der Gleichung:



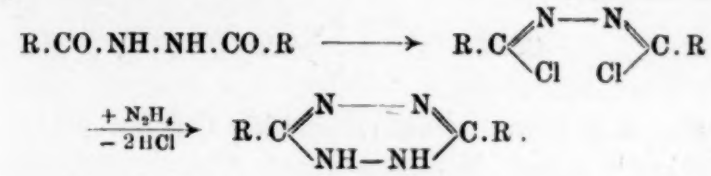
Auch bei dieser Reaktion kann man die Zwischenbildung von Monohydrazidinen annehmen.[4])

Auf anderem Wege, von Säurehydraziden ausgehend, gelangte Stollé[5]) zu Dihydrotetrazinen. Er erhielt zunächst aus primären Hydraziden beim Erhitzen neben N-Aminotriazolen (vgl. S. 115) auch Dihydrotetrazine,



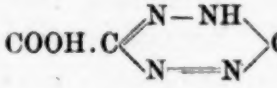
[1]) Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 48, 1624 (1915).
[2]) Dies. Journ. [2] 97, 186 (1918). [3]) Ber. 31, 312 (1898).
[4]) Junghahn u. Runimowicz, Ber. 35, 3932 (1902).
[5]) Dies. Journ. [2] 68, 464 (1903); 73, 277 (1906); 75, 416 (1907).

sowie weiter letztere allein aus Dihydraziden durch Überführung in Dihydrazidchloride und Umsetzung dieser mit Hydrazinhydrat:

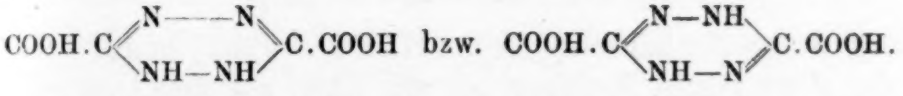


Dicarbonsäuren des Dihydrotetrazins, die wegen der eigentümlichen Bildung von Isomeren und deren Zerfall bei der Hydrolyse besonderes Interesse verdienen, gewannen Curtius, Darapsky und Müller[1]) im Laufe ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von Basen auf Diazoessigester.

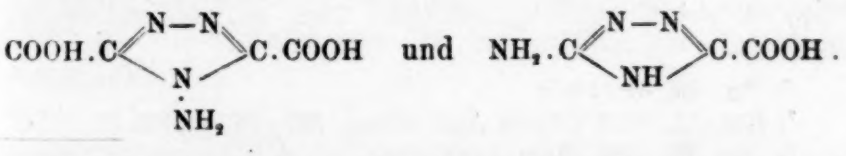
Mit konzentrierter Kalilauge, flüssigem Ammoniak oder primären Aminen liefert Diazoessigester in der Kälte Verbindungen, die sich von der bimolekularen C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-2,6-dicarbonsäure (Pseudodiazoessigsäure),



ableiten; erhitzt man dagegen den Diazoester mit konzentriertem Alkali oder starkem Ammoniak, so bilden sich die Alkalisalze bzw. das Amid der N,N-1,2- bzw. N,N-1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure (Bisdiazoessigsäure):

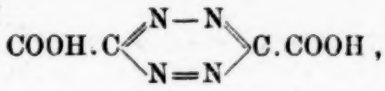


Bei fortgesetzter Einwirkung stärkster Kalilauge in der Wärme entstehen endlich unter Ringverengerung zwei weitere Säuren, nämlich eine mit obigen Säuren isomere Dicarbonsäure des N-Aminotriazols, sowie weiter unter gleichzeitiger Abspaltung von 1 Mol. Kohlendioxyd eine Monocarbonsäure des C-Aminotriazols:

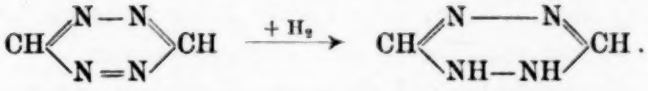


[1]) Vgl. die zusammenfassende Abhandlung Ber. 41, 3161 (1908); vgl. ferner Ber. 42, 3284 (1909); Müller, Ber. 42, 3270 (1909).

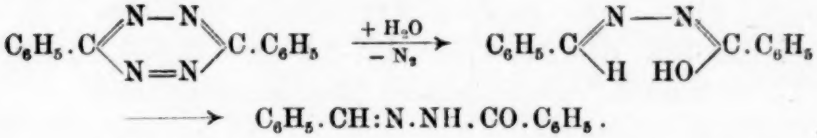
N,N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (Bisdiazoessigsäure) läßt sich durch salpetrige Säure leicht zur tiefroten 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure,



oxydieren. Aus dieser erhielten endlich Curtius, Darapsky und Müller[1]) durch Erhitzen unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd die Stammsubstanz aller symmetrischen Tetrazine, das 1,2,4,5-Tetrazin selbst, und durch dessen Reduktion das bisher gleichfalls noch unbekannte wahre Dihydrotetrazin:



Die Hydrolyse diarylierter Tetrazine wurde schon von Pinner[2]) näher studiert. Er fand, daß Diphenyltetrazin beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Stickstoff entwickelte und eine bei 206° schmelzende Verbindung lieferte, die er selbst freilich als ein Isomeres des Benzalbenzhydrazids, nämlich als s-Phenyloxymethylenbenzylidenhydrazon, ansah, während Bamberger[3]) sie zuerst als mit diesem identisch betrachtete:



Eingehend haben später Curtius, Darapsky und Müller[4]) die hydrolytische Spaltung der von ihnen aus dem Diazoessigester dargestellten Dicarbonsäuren des Tetrazins, N,N-Dihydro- und C,N-Dihydrotetrazins untersucht. Diese zerfallen zum Teil schon beim Erwärmen mit Wasser, völlig aber beim Kochen mit verdünnten Säuren. Dabei ergab sich die allgemeine Regel, daß eine im Molekül vorhandene Azogruppe —N=N— mit zwei doppelt untereinander gebundenen Stickstoffatomen als freier Stickstoff austritt, während zwei einfach untereinander

---

[1]) Ber. **40**, 84 (1907).

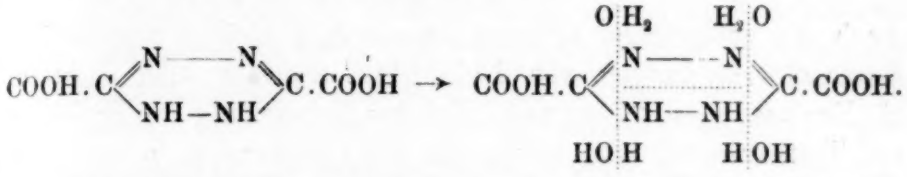
[2]) Ber. **27**, 1007 (1894); Ann. Chem. **297**, 265 (1897).

[3]) Ber. **33**, 3197, Anm. (1900).

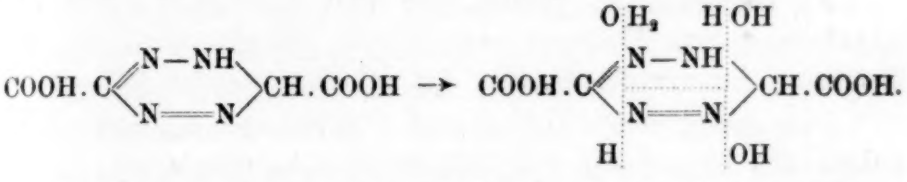
[4]) Ber. **41**, 3165 (1908); vgl. auch Curtius, Z. f. angew. Chem. **24**, I, 9 (1911).

gebundene Stickstoffatome, d. h. die Gruppen =N—N=, —NH—NH— und =N—NH, bei vollständiger Hydrolyse als Hydrazin erhalten werden.

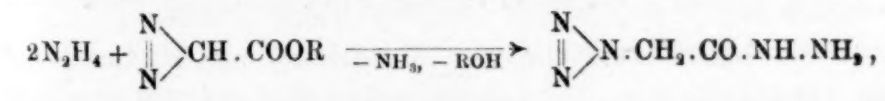
So liefert N,N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (Bisdiazoessigsäure) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 2 Mol. Hydrazinsalz und 2 Mol. Oxalsäure, die hierbei weiter in Ameisensäure und Kohlensäure gespalten wird:



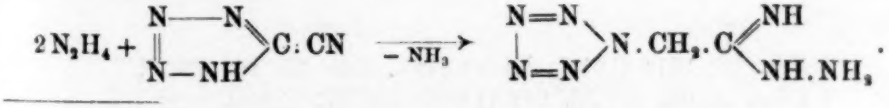
C,N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (Pseudodiazoessigsäure) dagegen zerfällt bei der Hydrolyse in 1 Mol. Stickstoff, 1 Mol. Hydrazin und 2 Mol. Glyoxylsäure nach dem Schema:



Im Jahre 1915 glaubte Lifschitz[1]), durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Tetrazolnitril die Synthese von Pentazolen erreicht zu haben. Nach seiner Annahme verläuft die Reaktion in ähnlicher Weise wie die früher von Curtius, Darapsky und Bockmühl[2]) untersuchte Einwirkung von Hydrazin auf Diazoessigester. Wie dort unter Austritt von Ammoniak und Alkohol Azidoacethydrazid erhalten wurde,

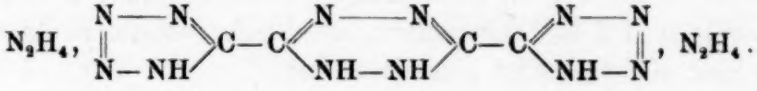


sollte hier analog unter Entwicklung von Ammoniak das Kohlenstoffatom des Tetrazolrings durch Stickstoff ersetzt werden und so unter gleichzeitiger Anlagerung von 1 Mol. Hydrazin an die Cyangruppe das Hydrazidin der Pentazidoessigsäure entstehen:



[1]) Ber. 48, 410 (1915). [2]) Ber. 41, 344 (1908).

Wie sich aber durch die Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Müller[1]) herausstellte, war das vermeintliche Hydrazidin der Pentazidoessigsäure in Wirklichkeit das Bis-Diammoniumsalz des Ditetrazyldihydrotetrazins,



Auch die zahlreichen anderen daraus dargestellten angeblichen Pentazolverbindungen von Lifschitz erwiesen sich sämtlich als Derivate dieses Tetrazins. Bei der Einwirkung von Hydrazin auf Tetrazolnitril tritt somit nur die Cyangruppe in normaler Weise mit Hydrazin in Reaktion, während der Tetrazolring gänzlich unverändert bleibt, wie dies übrigens bei seiner großen Beständigkeit auch von vornherein zu erwarten war.

Es lag nahe zu prüfen, wie weit überhaupt durch die Einwirkung von Hydrazin auf Nitrile Dihydrotetrazine und Tetrazine der verschiedensten Art erhalten werden können.

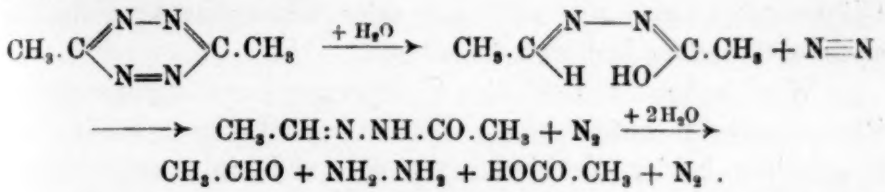
Das zuerst von Curtius und Dedichen[2]) studierte Verhalten des einfachsten Alkylnitrils, des Acetonitrils, gegen Hydrazin hatten Curtius, Darapsky und Müller schon bei ihrer Widerlegung der Lifschitzschen Arbeit aufs neue in den Bereich ihrer Untersuchungen gezogen. Durch Kochen von Acetonitril mit Hydrazinhydrat wurde hauptsächlich Dimethyl-N-aminotriazol neben wenig Dimethyldihydrotetrazin erhalten. Wurde dagegen Acetonitril mit wasserfreiem Hydrazin mehrere Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so entstand fast ausschließlich Dimethyldihydrotetrazin.

Wir haben nunmehr die Einwirkung von Hydrazin auf die verschiedensten Alkylnitrile näher studiert und zunächst Dimethyltetrazin[3]) in größeren Mengen dargestellt. Die Angaben über die Eigenschaften des Dimethyltetrazins konnten wir durchaus bestätigen. Neu festgestellt wurden das Absorptionsspektrum seiner ätherischen Lösung sowie die Zerfallsprodukte bei der Hydrolyse.

---

[1]) Ber. 48, 1614 (1915); Lifschitz, Ber. 49, 489 (1916).
[2]) Dies. Journ. [2] 50, 246 (1894); 52, 272 (1895).
[3]) Curtius, Darapsky und Müller, Ber. 48, 1633 (1915).

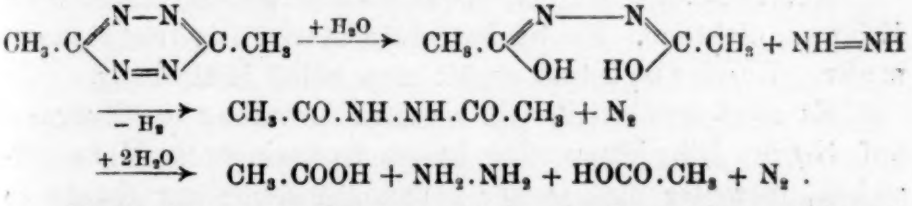
Dimethyltetrazin sollte beim Kochen mit Säuren folgendermaßen zerfallen:



Nun erhielten wir aber an Stelle von einem Mol. Stickstoff nur annähernd $^1/_2$ Mol., statt des zu erwartenden einen Mol. Hydrazins dagegen nahezu $1^1/_4$ Mol. Die Menge der Essigsäure war nur die Hälfte der berechneten. Aldehyd konnte nicht nachgewiesen werden. Auch Ammoniak, das sich durch die oxydierende Wirkung von Hydrazin auf Acetaldehyd hätte bilden können[1]), wurde nicht gefunden.

Den wirklichen Verlauf der Hydrolyse kann man sich folgendermaßen erklären: Dimethyltetrazin zerfällt zunächst in geringer Menge nach obigem Schema. Der so entstehende Acetaldehyd reduziert sodann noch unzersetztes Tetrazin zum Dihydrotetrazin, welch letzteres bei der Hydrolyse keinen Stickstoff, dafür aber zwei Mol. Hydrazin liefert. Der Verlauf der Reaktion entspricht somit ganz der schon von Curtius, Darapsky und Müller[2]) näher untersuchten Hydrolyse des Tetrazins selbst, wobei gleichfalls weniger Stickstoff, aber mehr Hydrazin und kein Formaldehyd erhalten wurde.

Die Hydrolyse könnte aber auch so vor sich gehen, daß das Dimethyltetrazin zunächst in Diacethydrazid und das unbeständige Diimid gespalten wird, welch letzteres unter Stickstoffentwicklung seinen Wasserstoff an noch unverändertes Tetrazin abgibt und dieses so zum Dihydrotetrazin reduziert:



Nach dieser Auffassung würde überhaupt kein Aldehyd, auch nicht vorübergehend, gebildet, nach beiden Erklärungs-

[1]) Vgl. Curtius, Darapsky und Müller, Ber. **39**, 3413 (1906).
[2]) Ber. **40**, 1178 (1907).

weisen aber entsteht intermediär ein Dihydrotetrazin, das Curtius, Darapsky und Müller[1]) bei der Zersetzung von Ditetrazyltetrazin mit wäßriger oder alkoholischer Salzsäure auch als solches isolieren konnten.

Wir haben weiter die Einwirkung von Hydrazin auf Propionitril untersucht. Durch mehrtägiges Sieden des Gemisches beider Verbindungen entstand ein flüssiges Reaktionsprodukt, das nach dem Eindunsten im Vakuum neben geringen Mengen von Diäthyldihydrotetrazin größere Mengen von Diäthyl-N-aminotriazol enthielt. Diäthyldihydrotetrazin ward durch Oxydation mit salpetriger Säure in Diäthyltetrazin übergeführt, welch letzteres durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung in das Diäthyldihydrotetrazin zurückverwandelt wurde.

Die Hydrolyse von Diäthyltetrazin verlief der von Dimethyltetrazin analog. Unter Austritt von 1 Mol. Stickstoff und Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin sollten neben 1 Mol. Propionaldehyd 1 Mol. Propionsäure entstehen. Das Experiment ergab jedoch nur etwa $^1/_4$ Mol. Stickstoff, neben etwa je 1 Mol. Hydrazin und Propionsäure. Propionaldehyd war nicht nachzuweisen. Auch Ammoniak wurde nicht gefunden.

Durch mehrtägiges Erhitzen von n-Butyronitril und Hydrazin unter Rückfluß und nachheriges Eindunsten im Vakuum entstand eine weiße, feste Masse. Diese enthielt nur Spuren des erwarteten Dihydrotetrazins, denn bei der Oxydation mit salpetriger Säure trat unter Gasentwicklung in der wäßrigen Lösung des Dihydrokörpers nur geringe, bald wieder verschwindende Rotfärbung ein, von entstandenem Di-n-butyryltetrazin herrührend.

Auf Iso-Valeronitril wirkt wasserfreies Hydrazin beim Erhitzen nicht ein. Es bildet sich kein Dihydrotetrazin mehr. Durch Oxydation erhält man keine Rotfärbung.

Es zeigt sich somit, daß bei der Einwirkung von Hydrazin auf Nitrile Dihydrotetrazine in um so geringerem Maße entstehen, je weiter man in der homologen Reihe der Nitrile zu den höheren Gliedern aufsteigt. Da die Versuche mit den aliphatischen Nitrilen wenig befriedigende Resultate gaben,

[1]) Ber. 48, 1619 (1915).

haben wir weiter die Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile der aromatischen Reihe untersucht.

Beim Zusammenbringen von Benzonitril mit wasserfreiem Hydrazin und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur tritt erst nach einigen Monaten Reaktion ein; unter Ammoniakentwicklung krystallisieren aus dem Flüssigkeitsgemisch gelbe Nadeln von Diphenyldihydrotetrazin aus. Der geringste Luftzutritt genügt zur Oxydation des Diphenyldihydrotetrazins zum blaustichig rot gefärbten, in prächtigen Nadeln krystallisierenden Diphenyltetrazin. Rascher gelangt man zum Ziele durch mehrtägiges Erhitzen von Benzonitril mit wasserfreiem Hydrazin am Rückflußkühler. Es entsteht ausschließlich Diphenyldihydrotetrazin, das durch Oxydation mit salpetriger Säure, ja schon durch Luftsauerstoff, in Diphenyltetrazin übergeführt wird, welches Pinner[1]) zuerst durch Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidoäther gewonnen hatte.

Daß Benzonitril auch mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung und zwar schon in der Kälte Diphenyldihydrotetrazin und weiter Diphenyltetrazin liefert[2]), wurde bereits S. 117 erwähnt.

Die Aufspaltung des Diphenyltetrazins beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zu Benzalbenzhydrazid nach Pinner[3]) wurde gleichfalls bereits S. 120 erwähnt. Wir haben die Hydrolyse, wie auch sonst, durch Kochen mit Säuren ausgeführt. Man sollte so bei normalem, völligem Zerfall je 1 Mol. Stickstoff, Hydrazin, Benzaldehyd und Benzoesäure erwarten. Es zeigte sich jedoch auch hier, daß die Spaltung teilweise in anderer Richtung verläuft. Nur je $^1/_2$ Mol. Stickstoff und Hydrazin neben wenig Benzoesäure wurden erhalten. Geringe Mengen von Benzaldehyd konnten als m-Nitrobenzhydrazon nachgewiesen werden. Außerdem war noch Diphenylfurodiazol entstanden. Seine Bildung ist wohl so zu erklären, daß Diphenyltetrazin teilweise zunächst zu Diphenyldihydrotetrazin reduziert wird; dieses liefert sodann, wie schon Pinner[4]) fand, mit Säuren unter Abspaltung von Hydrazin Diphenyldiazoxol oder Diphenylfurodiazol (vgl. auch S. 116).

[1]) Ber. 26, 2133 (1893).
[2]) K. A. Hofmann und Ehrhart, Ber. 45, 2732 (1912).
[3]) Ann. Chem. 297, 265 (1897). [4]) Ebenda, S. 263.

Benzylcyanid gab, mit wasserfreiem Hydrazin mehrere Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, durch die eintretende Rötung zu erkennen, daß sich ein Tetrazin gebildet hatte. Es gelang aber nicht, dieses aus der Flüssigkeit abzuscheiden. Dagegen konnte das Dibenzylaminotriazol[1]), das beim Erkalten der Flüssigkeit krystallin sich ausschied, gefaßt und als solches durch die Analyse identifiziert werden. Wurde Benzylcyanid mit wasserfreiem Hydrazin bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so trat selbst nach Monate langem Stehen keine Reaktion ein. Auch beim Erhitzen von Benzylcyanid mit wasserfreiem Hydrazin im Rohr entstand nur das Aminotriazol.

Wir haben weiter die drei Tolunitrile in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Auf Ortho-Tolunitril wirkte wasserfreies Hydrazin überhaupt nicht ein.

Aus Para-Tolunitril und wasserfreiem Hydrazin schieden sich bei mehrtägigem Kochen unter Rückfluß schon in der Wärme gelbe Krystalle von Di-p-tolyldihydrotetrazin[2]) aus. Letzteres läßt sich durch salpetrige Säure zu Di-p-tolyltetrazin[3]) oxydieren. Die Oxydation kann auch durch Luft sowie durch Brom in Eisessig ausgeführt werden.

Besonders glatt verläuft die Reaktion zwischen Meta-Tolunitril und Hydrazin. Wird m-Tolunitril mit wasserfreiem Hydrazin mehrere Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so erhält man beim Erkalten ausschließlich gelbe Nädelchen von Di-m-tolyldihydrotetrazin. Dieses wird durch salpetrige Säure zu dem schön roten Di-m-tolyltetrazin oxydiert. Letzteres wird umgekehrt durch Reduktion mit Zinkstaub und ganz verdünnter Schwefelsäure in ätherischer Lösung in das Dihydrotetrazin zurückverwandelt.

Bei eintägigem Erhitzen von wasserfreiem Hydrazin mit m-Tolunitril wird kein Di-m-tolyldihydrotetrazin mehr erhalten, sondern dessen Umlagerungsprodukt, das in weißen Blättchen krystallisierende Di-m-tolylaminotriazol.

Die Hydrolyse des Di-m-tolyldihydrotetrazins verlief in

---

[1]) Pinner, Ann. Chem. 298, 22 (1897).
[2]) Ebenda S. 14. [3]) Ebenda S. 17.

zwei Phasen. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure entstand zunächst neben Hydrazinchlorid Di-m-tolylfurodiazol. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck wurden dagegen, wie es der völlige Zerfall verlangt, je 2 Mol. Hydrazin und m-Toluylsäure erhalten.

Bei der Hydrolyse des Di-m-tolyltetrazins waren zu erwarten: Je 1 Mol. m-Tolylaldehyd, Stickstoff, Hydrazin und m-Toluylsäure. Der Aldehyd konnte nicht sicher nachgewiesen werden. Die übrigen Spaltungsprodukte wurden dagegen erhalten.

β-Naphtonitril reagiert mit wasserfreiem Hydrazin in gleicher Weise wie p-Tolunitril. Das erhaltene Di-β-naphtyldihydrotetrazin gab bei der Oxydation rotes Di-β-naphtyltetrazin.

Di-β-naphtyldihydrotetrazin wird beim Kochen mit Säuren nur zum kleinen Teil in β-Naphtoesäure und Hydrazin, zum größeren Teil aber in Di-β-naphtylfurodiazol und Hydrazin gespalten.

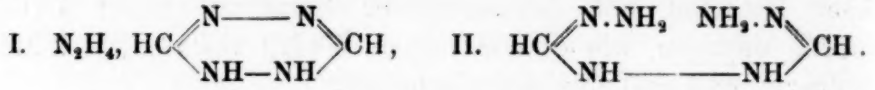
Die Einwirkung von Hydrazin auf das denkbar einfachste Nitril, die Blausäure, mußte zur Synthese des Dihydrotetrazins selbst führen, und daraus mußte das Tetrazin, die Stammsubstanz aller dieser Körper, gewonnen werden können.

Franzen und Lucking[1]) haben bereits versucht, aus Hydrazinhydrat und wasserfreier Blausäure das Diammoniumsalz darzustellen, konnten es aber nicht in fester Form isolieren. Wir erhielten die sehr unbeständige Verbindung beim Zusammengeben von absoluter Blausäure und wasserfreiem Hydrazin unter Turbinieren in der Kälte als schneeweiße Krystallmasse. Das Salz zersetzte sich rasch spontan und konnte deshalb nicht abgewogen und analysiert werden. Indessen ließ sich das Mengenverhältnis von Hydrazin zu Blausäure ermitteln. Es entsprach der erwarteten Formel $N_2H_5.CN$.

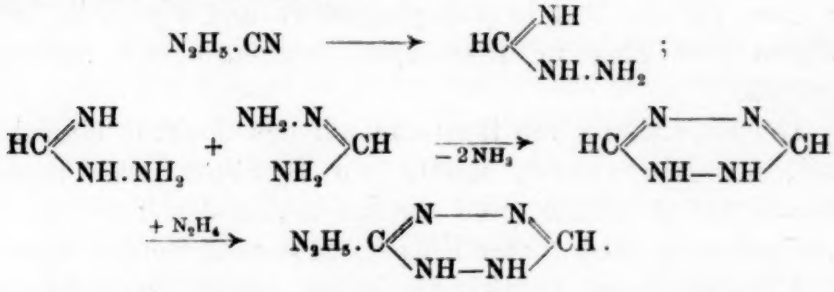
Beim Schmelzen und darauffolgenden Erwärmen des weißen Salzes bis zu 55° erhält man unter lebhafter Ammoniakentwicklung eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die im Vakuum zu einer hellgelben, festen Masse erstarrt. Die Ana-

[1]) Z. f. anorg. Chem. 70, 147 (1911).

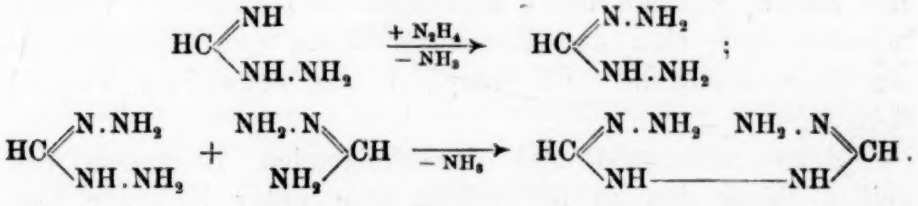
lyse lieferte die Bruttoformel $C_2H_8N_6$. Für die Konstitution der gelben Verbindung kommen zwei Formeln in Frage:



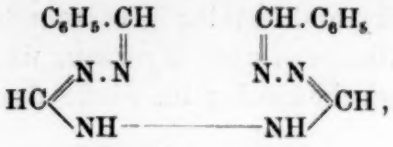
Die Entstehung eines Körpers von Formel I kann folgendermaßen erklärt werden: Das Diammoniumsalz der Blausäure lagert sich beim Schmelzen teilweise in das entsprechende Hydrazidin um, von welchem sich nunmehr zwei Mol. unter Abspaltung von Ammoniak zu Dihydrotetrazin vereinigen. Der sich nicht umlagernde Teil des Diammoniumsalzes ist beim Schmelzen höchst wahrscheinlich in seine beiden Komponenten, Blausäure und Hydrazin, wieder zerfallen. Letzteres könnte sich an das freie Dihydrotetrazin anlagern unter Bildung eines sauren Diammoniumsalzes:



Nach obiger Formel II wäre der erhaltene gelbe Körper Dimethinhydrazodihydrazon. Seine Entstehung wäre so zu deuten: 1 Mol. Hydrazidin tritt mit Hydrazin unter Abspaltung von einem Mol. Ammoniak zu einer labilen Verbindung zusammen, die sofort mit einem zweiten Mol. Hydrazidin unter erneutem Verlust von einem Mol. Ammoniak reagiert:



Bei genauerer Untersuchung der gelben Substanz wurde gefunden, daß sie mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt lieferte, das annähernd die Zusammensetzung des Dibenzal-Dimethinhydrazodihydrazons,



hatte. Allerdings wurden daneben auch größere Mengen von Benzaldazin erhalten.

Somit dürfte die Formel II der wahrscheinlichste Ausdruck für die Konstitution der gelben Verbindung sein. Wie nach dieser Formel zu erwarten, zerfällt die Verbindung beim Auflösen in verdünnter Säure leicht unter Ringschluß in Dihydrotetrazin und Hydrazin:

Wird ferner die Substanz in verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung mit Nitrit versetzt, so entsteht sofort das prächtig rote Tetrazin[1]), das mit Äther ausgezogen werden kann. Durch Reduktion der ätherischen Lösung mit Zinkstaub wurde nach Verdunsten des Äthers Dihydrotetrazin[2]) erhalten. Eine kleine Probe davon gab leicht mit Nitrit und etwas verdünnter Essigsäure wieder Tetrazin.

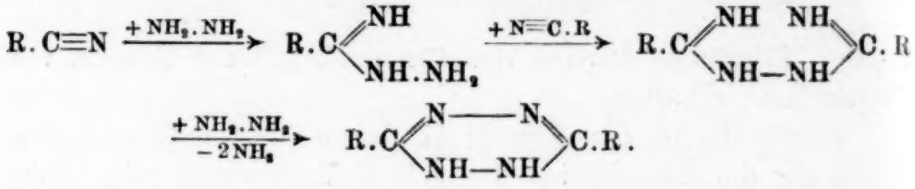
Durch Erhitzen obigen Körpers $C_2H_8N_6$ bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung entstand endlich N-Aminotriazol[3]), das zur weiteren Charakterisierung mit salpetriger Säure in Triazol[4]) übergeführt wurde. Man wird auch hier, wie bei der Einwirkung von verdünnter Säure, zunächst Spaltung in Dihydrotetrazin und Hydrazin anzunehmen haben, von denen ersteres sich sodann in N-Aminotriazol umlagert.

In seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther war Pinner[5]) anfangs der Meinung, daß der Bildung der Dihydrotetrazine die von Dihydrazidinen vorausgeht, gab aber später diese Ansicht auf, da fertiges Dibenzenylhydrazidin nicht mit Hydrazin reagierte, und nahm statt dessen, wie bereits S. 116 näher ausgeführt wurde, ein anderes, freilich nur hypothetisches Zwischenprodukt[6]) an. Auch

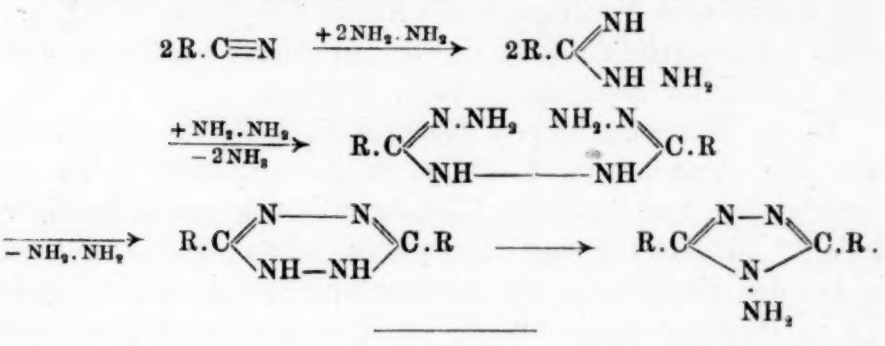
---

[1]) Curtius, Darapsky und Müller, Ber. 40, 84 (1907).
[2]) Ebenda S. 836. [3]) Ebenda S. 837.
[4]) Ebenda S. 827, 836. [5]) Ber. 27, 986 (1894).
[6]) Ber. 30, 1873 (1897); Ann. Chem. 297, 230 (1897).

Curtius, Darapsky und Müller[1]) betrachteten bei der ähnlich verlaufenden Reaktion zwischen Hydrazin und Nitrilen die Dihydrazidine als Zwischenstufen im Sinne des Schemas:



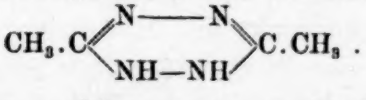
Nachdem es uns aber nunmehr bei dem einfachsten und besonders reaktionsfähigen Nitril, der Blausäure, gelungen, in obigem Dimethinhydrazodihydrazon, das so äußerst leicht in Dihydrotetrazin und weiter in N-Aminotriazol übergeht, die Stammsubstanz der von Pinner bei der Umwandlung der Monohydrazidine in Dihydrotetrazine zuletzt angenommenen Zwischenprodukte tatsächlich zu isolieren, dürfte damit die Richtigkeit der späteren Auffassung von Pinner auch experimentell bewiesen sein. Die Einwirkung von Hydrazin auf Nitrile wäre danach folgendermaßen zu formulieren:



Experimentelles.

Acetonitril, $CH_3.CN$, und Hydrazin.

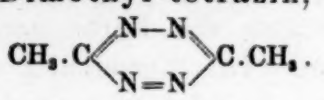
Dimethyl-dihydro-tetrazin,



Die Darstellung erfolgte ganz nach der Vorschrift von Curtius, Darapsky und Müller[2]). Die Verbindung zeigte die angegebenen Eigenschaften.

[1]) Ber. 48, 1621 (1915). [2]) Ebenda S. 1632 (1915).

Dimethyl-tetrazin,



Wurde aus obigem Dimethyldihydrotetrazin nach den Angaben von Curtius, Darapsky und Müller[1]) durch Oxydation mit salpetriger Säure gewonnen.

Spektrum. Die ätherische Lösung von Dimethyltetrazin zeigte im sichtbaren Spektrum 4 Absorptionsstreifen, die sich auf folgende Wellenlängen verteilen:

1.	Streifen	bei	Wellenlänge	λ	530—540
2.	„	„	„	„	542—552
3.	„	„	„	„	560—570
4.	„	„	„	„	574—584

Hydrolyse. Dimethyltetrazin wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Zur Bestimmung des entweichenden Stickstoffs benutzten wir den von dem einen von uns[2]) bei der Zersetzung des Dikaliumsalzes der Pseudodiazoessigsäure angewandten Apparat. Dieser besteht aus einem kleinen Rundkölbchen, das die zu zersetzende Substanz enthält, und das mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden kann. Durch die eine Bohrung geht ein Tropftrichter, dessen Rohr durch ein seitlich angesetztes schräg nach oben führendes Ansatzstück mit einem Kohlensäureapparat nach Kreusler in Verbindung steht. In der zweiten Bohrung steckt das untere Ende eines kleinen Rückflußkühlers, dessen oberes Ende mit einem Schiffschen Azotometer verbunden ist. Sobald die im Apparat befindliche Luft durch die Kohlensäure vertrieben ist, wird durch den Tropftrichter die zur Hydrolyse nötige Menge Salzsäure (zirka 25—30 ccm; spez. Gew. 1,1) eingeblasen; dann erwärmt man, bis die Gasentwicklung vorüber ist; der Rest des im Apparat noch zurückgebliebenen Stickstoffs wird durch einen Kohlensäurestrom vollständig in das Azotometer übergeführt. Es wurde nahezu die Hälfte der theoretischen Menge Stickstoff erhalten.

0,2392 g gaben 24,09 ccm N bei 12° und 752 mm.

Austritt von N_2 aus 1 Mol. $C_4H_6N_4$ (110):

Berechnet: 25,45% N. Gefunden: 11,77% N.

---

[1]) Ber. 48, 1633 (1915). [2]) Müller, Ber. 41, 3129 (1908).

Dimethyltetrazin löste sich spielend in der Säure. Nach kurzem Erhitzen schlug die Farbe von blaustichig Rot in helles Gelbgrün um. Die Zersetzung war innerhalb 10 bis 15 Minuten beendet. Aus der salzsauren Lösung schieden sich beim Abkühlen feine, weiße Kryställchen aus, die sich beim Einstellen der Flüssigkeit in Eis noch vermehrten; sie wurden als salzsaures Hydrazin identifiziert. Der Hauptteil des Hydrazins, der sich noch in Lösung befand, wurde mit Benzaldehyd als Benzaldazin ausgeschüttelt. Dieses wurde auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Ammonsalze waren nicht nachzuweisen.

0,2392 g Dimethyltetrazin lieferten 0,5710 g Benzaldazin; theoretisch wären für 1 Mol. Hydrazin 0,4525 g Benzaldazin zu erwarten.

Zur Bestimmung der Essigsäure wurde das Tetrazin mit verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,22) gespalten und die entstandene Essigsäure in etwas Wasser destilliert. Nach dem Neutralisieren mit verdünntem Ammoniak wurde die Essigsäure mit Silbernitrat als essigsaures Silber gefällt. Dieses gab, aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, bei der Analyse folgende Zahlen:

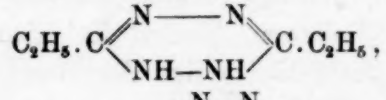
0,0574 g hinterließen beim Glühen 0,0372 g Ag.

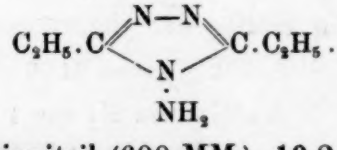
Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$ (166,9):		Gefunden:
Ag	64,64	64,80 %

0,1391 g Dimethyltetrazin lieferten 0,0574 g essigsaures Silber. Berechnet für 1 Mol. essigsaures Silber 0,1091 g. Somit wurde nur etwa die Hälfte der theoretisch möglichen Menge Essigsäure erhalten.

Als besonders charakteristisch ist noch zu bemerken, daß beim Kochen von Dimethyltetrazin sowohl mit verdünnter Salzsäure wie mit verdünnter Schwefelsäure ein eigentümlicher, süßlich aromatischer, etwas den Atem nehmender Geruch auftrat.

Propionitril, $CH_3.CH_2.CN$, und Hydrazin.

Diäthyl-dihydro-tetrazin, 

und Diäthyl-N-amino-triazol, 

Eine Mischung von 33,03 g Propionitril (600 MM.), 19,2 g wasserfreiem Hydrazin (600 MM.) und 14,1 ccm absolutem Al-

kohol wurde $4^1/_2$ Tage am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wurde zugegeben, damit Nitril und Hydrazin eine homogene Flüssigkeit bildeten. Es entwickelte sich Ammoniak. Die Lösung, die sich beim Erkalten schwach rötete, wurde beim Stehen im Vakuum fest. Das Rohprodukt bildete schwach gelb gefärbte Nädelchen, die sich in Wasser leicht lösten. Die Ausbeute betrug nur 2,6 g.

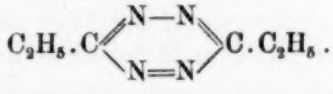
Beim Umkrystallisieren der Substanz aus Benzol wurden weiße, seidenglänzende Nädelchen erhalten. Diese färbten sich beim Behandeln mit Natriumnitrit und Eisessig nicht mehr rot und waren bereits das Umlagerungsprodukt von Diäthyldihydrotetrazin, das Diäthylaminotriazol. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther und schmilzt bei 160°. Dedichen[1]), der die gleiche Verbindung aus Propionitril und Hydrazinhydrat im Rohr bei 180° dargestellt hat, fand nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmp. 167°.

0,1084 g gaben 0,2054 g CO_2 und 0,0849 g H_2O.
0,1036 g gaben 36,0 ccm N bei 14° und 752,5 mm.

Berechnet für $C_6H_{12}N_4$ (140,14):		Gefunden:
C	51,38	51,68 %
H	8,63	8,76 „
N	39,99	40,24 „ .

Die Benzollösung enthielt noch Diäthyldihydrotetrazin. Sie zeigte nämlich bei der Oxydation mit Luft oder Stickstofftrioxyd die schön rote Tetrazinfarbe.

Diäthyl-tetrazin,



Die wäßrige Lösung obigen Rohproduktes wurde mit Nitrit versetzt und mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Die Flüssigkeit färbte sich sofort rot. Durch wiederholtes Ausziehen mit Äther wurde der wäßrigen Lösung das entstandene Tetrazin entzogen. Beim Verdunsten der vereinigten ätherischen Auszüge hinterblieb ein rotes, zähflüssiges Öl. Es gelang nicht, durch Sublimation, durch Einstellen in Kältemischung

[1]) Ber. 39, 1855 (1906).

oder in flüssige Luft eine Krystallisation des Öles herbeizuführen. Bei der tiefen Temperatur der flüssigen Luft wurde das Öl nur zähflüssiger; seine rote Farbe blieb unverändert.

Die ätherische Lösung des Diäthyltetrazins zeigte im sichtbaren Spektrum zwei Absorptionsstreifen, den einen zwischen den Wellenlängen λ 525—570, den anderen zwischen den Wellenlängen λ 575—585.

Reduktion. Die ätherische Lösung von Diäthyltetrazin ward durch Schwefelwasserstoff nur langsam verändert. Wurde sie mit Wasser unterschichtet und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, so schlug die Farbe unter Schwefelabscheidung bald von Rot in Gelb um. Die reduzierte Flüssigkeit wurde im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, vom Schwefel abfiltriert und das Filtrat von neuem im Vakuum eingedunstet. Das so erhaltene Produkt krystallisierte selbst nach längerem Stehen nicht; es blieb immer schmierig. Mit salpetriger Säure wurde es nur zum Teil in Diäthyltetrazin zurückverwandelt; nach längerem Stehen des Produktes blieb die Rotfärbung bei der Oxydation ganz aus.

Hydrolyse. Diäthyltetrazin wurde mit Salzsäure (ca. 30 ccm vom spez. Gew. 1,1) in dem S. 131 beschriebenen Apparat zersetzt. Die Substanz löste sich beim Kochen mit der Säure unter Stickstoffentwicklung glatt auf. Ihre Farbe ging allmählich von Rot in Gelb über; nach 15—20 Minuten war die Gasentwicklung zu Ende.

I. 0,4764 g gaben 14,8 ccm N bei 15,0° und 747,5 mm.
II. 0,2650 g gaben 11,9 ccm N bei 18,0° und 757 mm.

Austritt von N_2 aus 1 Mol. $C_6H_{10}N_4$ (138,12).
Berechnet: 20,27 % N. Gefunden: I. 3,60 % N; II. 5,14 % N.

Beim Erkalten der salzsauren Lösung schieden sich weiße Kryställchen von salzsaurem Hydrazin aus, das als Benzaldazin identifiziert wurde. Die salzsaure Lösung wurde mit Äther zur Entfernung der entstandenen Propionsäure ausgezogen und sodann im Vakuum zur Trockne gebracht; es blieb salzsaures Hydrazin zurück, das als solches gewogen und dann als Benzaldazin bestimmt wurde.

I. 0,4764 g Diäthyltetrazin gaben 0,2743 g salzsaures Hydrazin, das nach Behandeln mit Benzaldehyd 0,8277 g Benzaldazin lieferte. Für die Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin berechnen sich 0,2365 g salzsaures Hydrazin bzw. 0,847 g Benzaldazin.

II. 0,2650 g Diäthyltetrazin gaben 0,1271 g salzsaures Hydrazin, das nach Behandeln mit Benzaldehyd 0,3837 g Benzaldazin lieferte. Berechnet: 0,1314 g salzsaures Hydrazin bzw. 0,3976 g Benzaldazin.

Zur Bestimmung der Propionsäure wurde nach Verdunsten des Äthers der Rückstand, bestehend aus Salzsäure und Propionsäure, mit verdünntem Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitratlösung gefällt; zur Trennung vom Chlorsilber wurde der Niederschlag mit heißem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten schied sich propionsaures Silber in feinen Nädelchen aus; sie wurden abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,4764 g Diäthyltetrazin gaben bei der Hydrolyse 0,6060 g propionsaures Silber. Berechnet für 1 Mol. propionsaures Silber: 0,66386 g. Somit wurde fast die theoretisch zu erwartende Menge an Propionsäure erhalten.

0,6060 g Salz hinterließen beim Glühen 0,3610 g Ag.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$ (180,88):		Gefunden:
Ag	59,64	59,57 % .

II. 0,2650 g Diäthyltetrazin lieferten 0,3042 g propionsaures Silber. Berechnet für 1 Mol. propionsaures Silber: 0,3471 g.

0,3042 g Salz hinterließen beim Glühen 0,1810 g Ag.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$ (180,88):		Gefunden:
Ag	59,64	59,50 % .

n-Butyronitril, $CH_3.CH_2.CH_2.CN$, und Hydrazin.

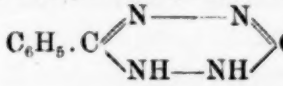
3,45 g n-Butyronitril (50 MM.) wurden mit 1,6 g wasserfreiem Hydrazin (50 MM.) unter Zusatz von 2 ccm absolutem Alkohol $4^1/_2$ Tage am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde beim Stehen im Vakuum fest. Es bildete ein weiße Substanz, die sich spielend in Wasser löste und bei der Oxydation mit salpetriger Säure schwach rot färbte. Das entstandene rote Produkt war in Äther löslich und sehr flüchtig. Wegen der schlechten Ausbeute wurde von der weiteren Untersuchung abgesehen.

Iso-Valeronitril, $(CH_3)_2CH.CH_2.CN$, und Hydrazin.

Eine Mischung von 4,15 g Iso-Valeronitril (50 MM.), 1,6 g wasserfreiem Hydrazin (50 MM.) und 1,5 ccm absolutem Alkohol wurde 4 Tage am Rückflußkühler gekocht. Es entwickelte sich Ammoniak. Die Reaktionsflüssigkeit wurde beim Stehen im Vakuum fest. Die erhaltene feste Substanz gab mit Natriumnitrit und Eisessig keine Rotfärbung mehr.

Benzonitril, $C_6H_5.CN$, und Hydrazin.

Diphenyl-dihydro-tetrazin[1]),



Eine Mischung von 15 g Benzonitril (145 MM.) und 4,65 g wasserfreiem Hydrazin (145 MM.) wurde auf dem siedenden Wasserbade $3^1/_2$ Tage erhitzt. Es entwickelte sich Ammoniak. Gegen Ende des Erhitzens verwandelte sich die Flüssigkeit in einen aus gelben Nädelchen bestehenden Krystallbrei. Dieser wurde abfiltriert, mit etwas absolutem Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Diphenyldihydrotetrazin ist leicht löslich in Äther und Benzol; schwer löslich in absolutem Alkohol und in kaltem wie warmem Wasser. Es wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 191°.

0,1520 g gaben 0,3959 g CO_2 und 0,0709 g H_2O.
0,1178 g gaben 24,0 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4$ (236,14):		Gefunden:
C	71,16	71,04 %
H	5,12	5,22 „
N	23,73	23,57 „ .

Beim Durchsaugen von Luft durch die alkoholische Mutterlauge des Diphenyldihydrotetrazins schieden sich infolge Oxydation blaustichig rote Prismen von Diphenyltetrazin ab.

Diphenyldihydrotetrazin bildete sich auch schon in der Kälte aus einer Mischung von Benzonitril und Hydrazin. 3 g Benzonitril (29 MM.) und 0,93 g wasserfreies Hydrazin wurden zusammengegeben und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach ca. 6 wöchigem Stehen entwickelte sich Am-

[1]) Pinner, Ann. Chem. **297**, 258 (1897).

moniak. Zwecks besserer Einwirkung des Hydrazins auf das Nitril wurde das Gemisch mehrere Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach weiterem 6 Wochen langem Stehen schieden sich gelbe Krystalle ab, die sich schon durch die geringste Luftzufuhr infolge Oxydation zum Diphenyltetrazin schön blaustichig rot färbten.

Diphenyl-tetrazin[1]), $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup N-N \diagdown \\ \diagdown N=N \diagup\end{matrix}C.C_6H_5$.

Die wäßrige Lösung von Diphenyldihydrotetrazin wurde mit Natriumnitrit versetzt und mit Eisessig angesäuert. Es trat sofort Rotfärbung ein. Mit Äther wurde das entstandene Tetrazin der Flüssigkeit entzogen. Beim Verdunsten des Äthers blieben blaustichig rote Prismen von Diphenyltetrazin zurück. Dieses ist leicht löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser. Es schmolz, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bei 195°.

0,1321 g gaben 0,3484 g CO_2 und 0,0527 g H_2O.
0,1520 g gaben 32,1 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4$ (234,12):		Gefunden:
C	71,77	71,93 %
H	4,31	4,46 „
N	23,97	24,17 „ .

Die alkoholische Lösung von Diphenyltetrazin gab im sichtbaren Teil des Spektrums ein ganz verschwommenes Absorptionsband, in dem nur zwei Streifen bei den Wellenlängen λ 575—585 und λ 570—400 etwas deutlicher hervortraten.

Hydrolyse. 0,2006 g Diphenyltetrazin wurden durch Kochen mit 20 ccm eines Gemisches gleicher Teile konzentrierter und verdünnter Schwefelsäure in dem auf S. 131 beschriebenen Apparat zersetzt. Nach kurzem Erhitzen war die rote Farbe des Tetrazins verschwunden und die Substanz in Lösung gegangen. Der abgespaltene Stickstoff wurde aufgefangen und gemessen.

0,2006 g gaben 10,0 ccm N bei 13,0° und 762 mm.
Austritt von N_2 aus 1 Mol. $C_{14}H_{10}N_4$ (234,12).
Berechnet: 11,98 % N. Gefunden: 5,88 % N.

[1]) Pinner, Ann. Chem. 297, 264 (1897); K. A. Hofmann u. Ehrhart, Ber. 45, 2732 (1912).

Es wurde also nur die Hälfte der erwarteten Menge Stickstoff erhalten.

Beim Öffnen des Reaktionsgefäßes war deutlich der Geruch nach Benzaldehyd wahrzunehmen. An den kälteren Teilen des Reaktionskölbchens hatten sich kleine, weiße Kryställchen von Benzoesäure abgeschieden, die als solche durch ihren Schmp. 120—122° identifiziert wurden.

Aus der schwefelsauren Lösung fiel beim Verdünnen mit Wasser ein weißer Niederschlag aus, der auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen wurde. Er erwies sich als identisch mit Diphenyldiazoxol[1]) oder Diphenylfurodiazol.[2]) Schmp. 137—138°.

In dem Filtrat vom Diphenylfurodiazol wurde das entstandene Hydrazin durch Schütteln mit Benzaldehyd als Benzaldazin bestimmt.

0,2006 g Diphenyltetrazin gaben 0,0458 g Diphenylfurodiazol; zu erwarten waren 0,1903 g Furodiazol, entsprechend 1 Mol. Somit war nur nahezu $^1/_4$ von der theoretisch zu erwartenden Menge Furodiazol entstanden.

Erhalten wurden endlich noch 0,0944 g Benzaldazin. Aus 0,2006 g Diphenyltetrazin sollten 0,1783 g Benzaldazin gewonnen werden, entsprechend 1 Mol. Hydrazin. Somit wurde etwas mehr als die Hälfte von der theoretisch zu erwartenden Menge erhalten. Ammonsalze wurden keine gefunden.

Zum Nachweis des bei der Hydrolyse entstehenden Benzaldehyds wurde 0,1 g Diphenyltetrazin im Reagensglas mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure gekocht. An das Reagensrohr war mittels Stopfen ein rechtwinklig nach abwärts gebogenes Glasrohr angeschlossen. Sobald die Säure die zur Spaltung nötige Konzentration erreicht hatte, trat Zersetzung ein. In dem bis dahin abdestillierten Wasser war deutlich das Aufsteigen von Gasblasen (Stickstoffentwicklung) zu erkennen. Bei Beginn der Hydrolyse war im Destillationsrohr eine schwache, milchige Trübung wahrzunehmen. Das Destillat wurde in einem mit Wasser gekühlten Reagensglas aufgefangen. Es roch deutlich nach Benzaldehyd. Nach Zusatz einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzhydrazid und Umschütteln

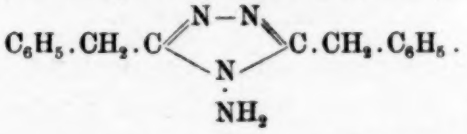
[1]) Pinner, Ann. Chem. 297, 263 (1897).
[2]) Stollé, dies. Journ. [2] 69, 157 (1904).

trat zuerst Trübung und dann Ausscheidung von Benzal-m-nitrobenzhydrazon[1]) ein. Schmp. 203°.

An den Wandungen des Reagensglases, das die schwefelsaure Lösung der hydrolysierten Substanz enthielt, schieden sich beim Erkalten weiße, lange Nadeln von Benzoesäure ab. Schmp. 120°. Aus der Lösung selbst fiel beim Erkalten und nach Verdünnen mit Wasser wieder Diphenylfurodiazol aus. In dem Filtrat hiervon wurde das Hydrazin mit Benzaldehyd als Benzaldazin nachgewiesen. Schmp. 92°.

Benzylcyanid, $C_6H_5.CH_2.CN$, und Hydrazin.

Dibenzyl-N-aminotriazol[2]),



Eine Mischung von 15 g Benzylcyanid (128 MM.) und 4,1 g wasserfreiem Hydrazin (128 MM.) wurden 8 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Mischung, die vor dem Erhitzen schwach rosa war, ging allmählich in Hellgelb über; es entwickelte sich reichlich Ammoniak. Beim Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt zu einem schwach rosa gefärbten Krystallbrei. Dieser wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Auswaschen mit Alkohol wurde die rosa Farbe entfernt, so daß eine rein weiße Krystallmasse zurückblieb, die mit salpetriger Säure keine Rotfärbung mehr gab. Sie bestand aus Dibenzyl-N-aminotriazol. Die aus Wasser umkrystallisierte Substanz schmolz bei 166,5°.

0,1274 g gaben 0,3404 g CO_2 und 0,0677 g H_2O.
0,1133 g gaben 21,6 ccm N bei 22,0° und 759 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4$ (264,17):		Gefunden:
C	72,70	72,87 %
H	6,10	5,94 „
N	21,21	21,31 „ .

Das alkoholische Waschwasser zeigte beim Einleiten von salpetriger Säure unter Kühlung eine bedeutende Zunahme

[1]) Curtius u. Trachmann, dies. Journ. [2] 51, 172 (1895).
[2]) Pinner, Ann. Chem. 298, 22 (1897).

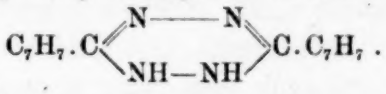
der Rotfärbung infolge Oxydation des bei der Reaktion entstandenen Dibenzyldihydrotetrazins zum zugehörigen Tetrazin. Letzteres konnte nicht krystallin erhalten werden.

10 g Benzylcyanid wurden mit 2,7 g wasserfreiem Hydrazin im Rohr 3 Tage auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war ziemlich starker Druck und Ammoniakgeruch vorhanden. Aus der Mischung krystallisierte Dibenzyl-N-aminotriazol als weiße Substanz aus. Die Flüssigkeit zeigte bei der Oxydation mit salpetriger Säure Rotfärbung. Auch hier gelang es nicht, das Dibenzyltetrazin zu fassen.

Ortho-, Meta- und Para-Tolunitril, $CH_3.C_6H_4.CN$, und Hydrazin.

o-Tolunitril reagierte selbst bei noch so langem Erhitzen unter Rückfluß nicht mit wasserfreiem Hydrazin.

Di-p-tolyl-dihydro-tetrazin[1]),



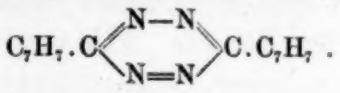
35,1 g p-Tolunitril (300 MM.) wurden mit 9,6 g wasserfreiem Hydrazin (300 MM.) $2^1/_2$ Tage unter Rückfluß im Paraffinbad zum Sieden erhitzt. Es entwickelte sich Ammoniak. Noch während des Erhitzens erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer gelben, krystallinen Masse. Diese wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen, auf Ton gestrichen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 27,39 g. Di-p-tolyldihydrotetrazin krystallisiert aus Benzol in feinen, langen, hellgelben, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 223°. Eine aus Eisessig umkrystallisierte Probe schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben von Pinner[2]) erst bei 235,5°. Leicht löslich in warmem Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther und Wasser.

0,1088 g gaben 0,2909 g CO_2 und 0,0569 g H_2O.
0,1214 g gaben 23,0 ccm N bei 16,0° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4$ (264,17):		Gefunden:
C	72,68	72,92 %
H	6,11	5,85 „
N	21,21	21,51 „ .

[1]) Pinner, Ann. Chem. 298, 13 (1897). [2]) Ebenda S. 14.

Di-p-tolyl-tetrazin[1]),



Eine wäßrige Suspension von Di-p-tolyldihydrotetrazin wurde mit Natriumnitrit versetzt und mit Eisessig angesäuert. Es trat Rotfärbung ein. Das entstandene Tetrazin wurde mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers schieden sich blaustichig rote, lange, schmale Prismen mit rhombischer Begrenzung aus; die Auslöschung bildet mit der Längsrichtung der Krystalle einen Winkel von 45°. Der Körper löste sich leicht in Äther und Benzol. Er schmolz bei 232° unzersetzt.

0,1052 g gaben 20 ccm N bei 16,0° und 748 mm.

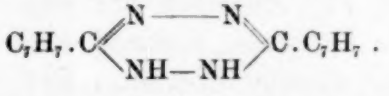
Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4$ (262,15):		Gefunden:
N	21,37	21,68 %.

Die alkoholische Lösung von Di-p-tolyltetrazin zeigte im sichtbaren Spektrum ein einziges Absorptionsband von der Wellenlänge λ 518—585.

Di-p-tolyldihydrotetrazin wurde in Alkohol unter Erwärmen gelöst. Durch die Lösung wurde unter fortgesetztem Erwärmen Luft gesaugt; dabei ging die gelbe Farbe der Lösung in Rot über, und nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung von Di-p-tolyltetrazin.

Auch mit Salpetersäure oder mit Brom und Eisessig ließ sich Di-p-tolyldihydrotetrazin zum Tetrazin oxydieren.

Di-m-tolyl-dihydro-tetrazin,



Eine Mischung von 5,85 g m-Tolunitril (50 MM.) und 1,6 g wasserfreiem Hydrazin (50 MM.) wurde 5 Stunden im Paraffinbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Außentemperatur wurde zwischen 100—107° gehalten. Es entwickelte sich Ammoniak. Beim Erkalten entstand ein gelber Krystallbrei, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute an Di-m-tolyldihydrotetrazin betrug 1,25 g; die Mutter-

[1]) Pinner, Ann. Chem. 298, 17 (1897).

lauge gab beim Eindunsten im Vakuum noch weitere 0,2 g. Die Substanz war leicht löslich in Äther, etwas schwerer in absolutem Alkohol oder Benzol. Aus ersterem wurden kleine, goldgelbe Nädelchen erhalten. Schmp. 194—195°; von 159° an trat allmählich tiefere Gelbfärbung und dann Rotfärbung ein.

0,1420 g gaben 0,3791 g CO_2 und 0,0804 g H_2O.
0,004732 g gaben 0,890 ccm N bei 22,0° und 758 mm (nach Pregl).

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4$ (264,17):		Gefunden:
C	72,68	72,81 %
H	6,11	6,33 „
N	21,21	21,27 „ .

Hydrolyse.

I. Versuch. 0,6183 g Di-m-tolyldihydrotetrazin wurden während 45 Minuten mit 8 g konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Dihydrotetrazin ging zunächst nicht in Lösung, aber seine Farbe veränderte sich von Gelb in Dunkelorange, dann allmählich in schwach Rosa und schließlich in Weiß. Gegen Ende der Spaltung löste sich auch die weiße Substanz zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit. Beim Einstellen der salzsauren Lösung in Eis schied sich eine weiße, zähe Masse aus, die abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Sie löste sich in warmem Alkohol und fiel daraus auf Zugabe einiger Tropfen Wasser wieder aus, wobei an der Wand des Röhrchens immer ein Teil der Substanz als Schmiere zurückblieb. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen sinterte die Verbindung bei 67° und schmolz bei 72—73° zu einer farblosen Flüssigkeit zusammen. Der Schmelzpunkt war identisch mit dem von Di-m-tolylfurodiazol[1]); die Substanz stimmte auch in ihren übrigen Eigenschaften mit diesem überein. Die salzsaure Lösung, welche das Hydrazin enthielt, wurde im Vakuum über Kali eingedunstet. Der Rückstand wurde gewogen, mit wenig Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Benzaldehyd das Hydrazin als Benzaldazin bestimmt.

Gefunden wurden 0,1724 g salzsaures Hydrazin, das beim Schütteln mit Benzaldehyd 0,5122 g Benzaldazin gab. Für die Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin berechnen sich 0,1603 g salzsaures Hydrazin, entsprechend 0,4871 g Benzaldazin.

[1]) Stollé, dies. Journ. [2] 69, 376 (1904).

An Furodiazol wurden erhalten 0,4960 g; berechnet für 1 Mol. 0,5844 g. Es wurde somit etwas mehr Hydrazin und etwas weniger Furodiazol erhalten.

II. Versuch. 0,4802 g Di-m-tolyldihydrotetrazin wurden mit 6,3 g konzentrierter Salzsäure $3^1/_2$ Stunden im Rohr auf 120—130° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war kein Druck vorhanden. Die Substanz war in weiße Nadeln umgewandelt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurden diese von der salzsauren Lösung abfiltriert und aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 110,5°. Die Substanz zeigte auch die übrigen Eigenschaften der m-Toluylsäure.

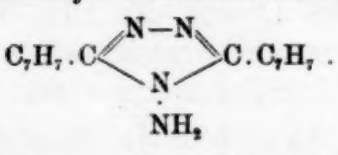
Zur Bestimmung des Hydrazins wurde die salzsaure Lösung, die beim Abfiltrieren der m-Toluylsäure zurückgeblieben war, eingedampft, der aus salzsaurem Hydrazin bestehende Rückstand gewogen und das Hydrazin darin weiter mit Benzaldehyd als Benzaldazin bestimmt.

Erhalten wurden 0,3770 g m-Toluylsäure. Berechnet für 2 Mol. m-Toluylsäure: 0,3731 g.

Gefunden wurden 0,1851 g salzsaures Hydrazin und 0,5588 g Benzaldazin. Berechnet für 2 Mol. Hydrazin: 0,2488 g salzsaures Hydrazin, entsprechend 0,7565 g Benzaldazin.

Bei der Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure unter Druck wurde somit zwar die für den völligen Zerfall erwartete Menge m-Toluylsäure, aber bedeutend weniger Hydrazin gefunden.

Di-m-tolyl-N-amino-triazol,

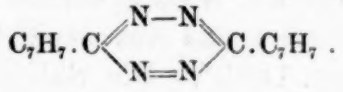


Wurde die Mischung von m-Tolunitril und wasserfreiem Hydrazin länger als 5 Stunden erhitzt, so schied sich beim Erkalten keine gelbe, sondern eine weiße, feste Krystallmasse aus, die auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet wurde. Sie war löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Äther. Der Körper wurde aus Wasser umkrystallisiert; er schmolz bei 176—177° unter Schrumpfung und Gasentwicklung. Beim Behandeln mit salpetriger Säure trat keine Spur Rotfärbung mehr ein. Die Substanz war Di-m-tolyl-N-aminotriazol.

0,0983 g gaben 0,2630 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
0,1102 g gaben 21,0 ccm N bei 22,0° und 758 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4$ (264,17):		Gefunden:
C	72,68	72,97 %
H	6,11	5,96 „
N	21,21	21,41 „ .

Di-m-tolyl-tetrazin,



Eine wäßrige Suspension von Di-m-tolyldihydrotetrazin wurde mit Natriumnitrit versetzt und mit Eisessig angesäuert. Es trat sofort Rotfärbung ein. Die wäßrige Suspension wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten des ätherischen Auszugs blieben schöne, rote Nadeln zurück. Sie lösten sich spielend in Äther, wenig in kaltem absoluten Alkohol, leicht in warmem; in Wasser waren sie unlöslich. Das Tetrazin schmolz bei 150—152°. 0,5 g Dihydrotetrazin gaben 0,4 g Tetrazin.

0,0977 g gaben 0,2635 g CO_2 und 0,0457 g H_2O.
0,1120 g gaben 21,2 ccm N bei 22,0° und 756 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4$ (262,15):		Gefunden:
C	73,24	73,54 %
H	5,38	5,23 „
N	21,37	21,24 „ .

Die alkoholische Lösung des Di-m-tolyltetrazins gab im sichtbaren Spektrum ein verschwommenes Absorptionsband zwischen den Wellenlängen λ 520—580.

Reduktion. 0,2 g Tetrazin wurden in 50 ccm Äther gelöst, mit Zinkstaub versetzt und die Ätherlösung mit ca. 20 ccm 5 prozentiger Schwefelsäure angesäuert. Nach kurzem, kräftigem Umschütteln der ätherischen Lösung war die rote Farbe des Tetrazins in die gelbe des Dihydrotetrazins umgeschlagen. Die Ätherlösung wurde von der Säure getrennt und erstere im Vakuum zur Trockne gebracht. Es blieb ein in gelben Nädelchen krystallisiertes Produkt zurück, das bei 195—196° schmolz und mit salpetriger Säure wieder Di-m-tolyltetrazin zurücklieferte.

Hydrolyse. Di-m-tolyltetrazin wurde mit einer Mischung gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure und Wasser durch Kochen zersetzt und der entweichende Stickstoff quantitativ bestimmt.

I. 0,2627 g gaben 15,4 ccm N bei 19,0° und 751 mm.
II. 0,3308 g gaben 15,5 ccm N bei 16,0° und 760 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4$ (262,15):		Gefunden: I.	II.
N	10,69	6,63	5,44 % .

Das Tetrazin löste sich beim Erwärmen in der Schwefelsäure zunächst nicht; war die Temperatur hoch genug, so schmolz es zu Öltröpfchen, die auf der Oberfläche der Säure schwammen. Im Verlauf der Hydrolyse verschwand die schön rote Farbe, und die Substanz löste sich in der Säure auf. Die heiße, hellgelbe schwefelsaure Lösung war klar und durchsichtig; beim Erkalten trübte sie sich unter Abscheidung eines weißen Niederschlags, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen wurde. Er erwies sich durch seinen Schmp. 110,5° und durch die Analyse als m-Toluylsäure.

0,0717 g gaben 0,1859 g CO_2 und 0,0371 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_2$ (136):		Gefunden:
C	70,59	70,71 %
H	5,88	5,79 „ .

I. 0,2627 g Tetrazin lieferten 0,1346 g m-Toluylsäure; berechnet für 1 Mol. m-Toluylsäure: 0,1363 g.

II. 0,3308 g Tetrazin lieferten 0,0864 g m-Toluylsäure; berechnet für 1 Mol. m-Toluylsäure: 0,1716 g.

Zur Bestimmung des Hydrazins wurde bei Versuch I das schwefelsaure Filtrat von der m-Toluylsäure auf ein kleines Volumen eingeengt und das Hydrazinsulfat mit absolutem Alkohol ausgefällt, auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Bei Versuch II wurde das Hydrazin als Benzaldazin zur Wägung gebracht.

I. 0,2627 g Tetrazin gaben 0,1711 g Hydrazinsulfat; berechnet für 1 Mol. Hydrazin: 0,1171 g Hydrazinsulfat.

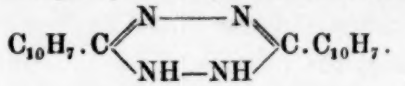
II. 0,3308 g Tetrazin gaben 0,1696 g Benzaldazin; berechnet für 1 Mol. Hydrazin: 0,2629 g Benzaldazin.

Bei der Prüfung auf m-Tolylaldehyd wurde nur mit m-Nitrobenzhydrazid eine geringe Fällung erhalten, deren Menge

aber zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte. Alle anderen Reagentien auf Aldehyde versagten gänzlich.

β-Naphtonitril, $C_{10}H_7.CH$, und Hydrazin.

Di-β-naphtyl-dihydro-tetrazin[1]),

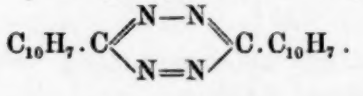


16,7 g β-Naphtonitril (50 MM.) wurden mit 1,6 g wasserfreiem Hydrazin (50 MM.) auf dem Wasserbade mehrere Tage am Rückflußkühler erhitzt. Es entwickelte sich Ammoniak. Das entstandene Dihydrotetrazin wurde auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Aus Eisessig umkrystallisiert, wurden seidenglänzende, feine, gelbe Nädelchen erhalten, die bei 239—240° schmolzen. Pinner fand 246°.

0,1436 g gaben 0,4127 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.
0,1830 g gaben 27,2 ccm N bei 22,0° und 759 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_4$ (336):		Gefunden:
C	78,57	78,38 %
H	4,76	4,69 „
N	16,57	16,72 „.

Di-β-naphtyl-tetrazin[2]),



Wurde eine warme konzentrierte essigsaure Lösung des Dihydrotetrazins mit Natriumnitrit versetzt, so fiel sofort das Di-β-naphtyltetrazin aus. Es wurde mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers blieben blaustichig rote Krystalle zurück, die bei 249° unzersetzt schmolzen.

0,1254 g gaben 18,7 ccm N bei 17,0° und 754 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{14}N_4$ (334):		Gefunden:
N	16,76	17,09 %.

Hydrolyse. 0,3145 g Di-β-naphtyldihydrotetrazin wurden mit 20 ccm einer Mischung gleicher Teile verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure unter Rückfluß erhitzt. Die Substanz ging mit gelber Farbe in Lösung. Bei weiterem Kochen

[1]) Pinner, Ann. Chem. 298, 43 (1897). [2]) Ebenda S. 45.

schieden sich im Kühlrohr weiße Kryställchen ab, die bei 182—183° schmolzen und sich mit β-Naphthoesäure als identisch erwiesen.

Beim Erkalten und Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser fiel Di-β-naphtylfurodiazol als weißer Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, getrocknet, gewogen und aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 210—211°.

0,0903 g gaben 6,9 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{14}ON_2$ (322):		Gefunden:
N	8,69	8,76 %.

0,3145 g Dihydrotetrazin lieferten 0,1078 g Furodiazol. Berechnet für 1 Mol. Furodiazol: 0,3014 g. Erhalten wurde somit etwas mehr als ein Drittel der theoretisch zu erwartenden Menge Furodiazol.

In dem Filtrat des Furodiazols wurde das Hydrazin mit Benzaldehyd als Benzaldazin ausgeschüttelt.

0,3145 g Dihydrotetrazin gaben 0,1542 g Benzaldazin; zu erwarten waren 0,1947 g Benzaldazin, entsprechend 1 Mol. Hydrazin. Somit wurde etwa ein Viertel der berechneten Menge Hydrazin weniger erhalten.

Synthese des Tetrazins aus Blausäure und wasserfreiem Hydrazin.

Zu 6,4 g wasserfreiem Hydrazin (200 MM.) wurden unter Turbinieren und Kühlen mit Kältemischung allmählich 5,4 g (8 ccm) wasserfreie Blausäure zufließen gelassen. Hierbei entstand eine schneeweiße Krystallmasse, die sich beim Entfernen der Kältemischung spontan zersetzte. Sie schmolz zunächst unter Selbsterwärmung, wobei sich zwei Schichten bildeten, von denen die obere hellgelb, die untere tief orangegelb gefärbt war. Beide Schichten waren vollkommen klar. In der unteren trat zuerst Gasentwicklung (Ammoniak) ein, und nach kurzer Zeit begann infolge Selbsterwärmung die Blausäure zu sieden. Die Blausäureschicht verdampfte allmählich, und an den Gefäßwandungen schieden sich in reichlicher Menge weiße Kryställchen von Cyanammonium ab. Es wurde durch nachstehende Versuche näher charakterisiert:

1. Eine Probe der weißen Kryställchen wurde in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt. Es trat keine Trübung auf: Abwesenheit von Hydrazin.

2. Eine zweite Probe gab mit Neßlers Reagens den für Ammonsalze charakteristischen Niederschlag.

3. Eine dritte Probe wurde in einem Bechergläschen mit Calciumhydroxyd überschichtet und mit einem Uhrglas bedeckt, an dem ein Streifen rotes Lackmuspapier befestigt war. Dieser bläute sich stark infolge Ammoniakentwicklung.

4. Die wäßrige Lösung der Substanz wurde mit Silbernitrat versetzt, worauf ein weißer, käsiger Niederschlag ausfiel. Er wurde abfiltriert, getrocknet, im Reagensglas erhitzt und die entweichenden Gase angezündet. Die pfirsichblütrote Flamme zeigte Cyangas an.

Die Gasentwicklung und Selbsterwärmung war in 3—4 Stunden beendet. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde beim Stehen im Vakuum unter nochmaliger, lebhafter Gasentwicklung fest. Es hinterblieb eine hellgelbe Masse, die beim Einlassen von Luft in den Exsiccator rasch dunkelbraun wurde und verschmierte; sie wurde auf Ton gestrichen und im Vakuum getrocknet. Dieses Produkt sinterte bei 102—103° und schmolz bei 111—112° unter Schwarzwerden und Gasentwicklung. Eine Probe der Substanz wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und einige Kryställchen Natriumnitrit zugegeben. Rasch auftretende Rotfärbung, die von Äther aufgenommen wurde, zeigte Tetrazinbildung an.

Um die beim Zusammenbringen von Blausäure und Hydrazin zunächst entstehende weiße Krystallmasse näher untersuchen zu können, wurde wie folgt verfahren:

Zu einer Mischung von 20 ccm Hydrazin und 40 ccm kaltem, absolutem Alkohol ließ man unter Turbinieren und Kühlen mit Kältemischung ein Gemisch von 24 ccm wasserfreier Blausäure und 24 ccm absolutem Alkohol allmählich zufließen. Es entstand eine schneeweiße Krystallmasse, die unter Eiskühlung abgesaugt und mit kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen wurde. Wegen ihrer Unbeständigkeit konnte die erhaltene Substanz nicht analysiert werden. Nur das Verhältnis von Hydrazin zu Blausäure ließ sich ermitteln. Zu diesem Zweck wurde eine kleine Menge der schneeweißen Masse in einem 100 ccm-Maßkölbchen mit 35 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. In je 50 ccm dieser Lösung wurde das Hydrazin als Hydrazinsulfat und die Blausäure als Cyansilber

bestimmt. Beide Niederschläge wurden auf je einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Erhalten wurden:

1. 3,6710 g N_2H_4, H_2SO_4 = 0,9100 g N_2H_4, entsprechend 24,79 % N_2H_4.
   4,5480 g AgCN = 0,9179 g HCN, entsprechend 20,25 % HCN.

2. 17,8243 g N_2H_4, H_2SO_4 = 4,3944 g N_2H_4, entsprechend 24,66 % N_2H_4.
   22,5924 g AgCN = 4,5593 g HCN, entsprechend 20,18 % HCN.

Für $(N_2H_4), 2\,HCN$ würden sich berechnen:
37,2 % N_2H_4 und 62,79 % HCN.

Für $(N_2H_4), HCN$ würden sich berechnen:
54,4 % N_2H_4 und 45,76 % HCN.

Wie aus diesen Analysen ersichtlich, kam auf 1 Mol. Hydrazin 1 Mol. Blausäure. Die weiße Substanz war also das einfache Diammoniumsalz der Blausäure, N_2H_4, HCN.

Die Hauptmenge der weißen Substanz wurde in einem weiten und langen Reagensglase im Wasserbade langsam erwärmt. Bei 17° schmolz die Substanz, und es bildeten sich zwei übereinander geschichtete Flüssigkeiten, von denen die obere dünnflüssiger war als die untere. Kühlte man sie in einer Kältemischung ab, so erstarrte die untere ölige Schicht wieder vollkommen zu einer weißen Krystallmasse. Aus der oberen Schicht krystallisierte gleichfalls eine weiße Substanz aus. Ein Teil aber blieb flüssig; er wurde abgegossen und destilliert. Durch den Siedepunkt und die Bildung von Cyansilber beim Versetzen des Destillates mit Silbernitratlösung wurde diese Flüssigkeit als Blausäure identifiziert. Der Rest der Flüssigkeit enthielt nach dem Abdestillieren der Blausäure noch etwas Alkohol.

Beim Erwärmen auf 55° mischten sich die beiden Schichten vollständig, und man erhielt eine homogene Flüssigkeit, die beim Abkühlen sich wieder in zwei Schichten trennte. Aus der gelben, homogenen Flüssigkeit entwich bei 55° Ammoniak in Strömen. Man sorgte durch Umrühren dafür, daß die Temperatur nicht durch Selbsterwärmung höher stieg als 55°. Ohne

weiter zu erwärmen, bewegte sich die Temperatur zwischen 55—57°. Nach beendeter Ammoniakentwicklung wurde die Flüssigkeit in eine Schale gegossen. Nach etwa zehnstündigem Stehen im Vakuum war der Inhalt der Schale zu einer festen, gelben Masse erstarrt.

Wurde die schneeweiße Masse, aus Hydrazin und Blausäure, nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol noch mit kaltem, trockenem Äther gewaschen, so entstanden beim Schmelzen keine zwei Schichten. Durch den Äther war die obere Schicht vollständig entfernt worden. Die Schmelze blieb immer klar und zeigte nicht die Trübungen, wie dies bei der aus zwei Schichten bestehenden Schmelze der Fall war.

Die weiße Substanz wurde in einem nicht evakuierten Exsiccator sich selbst überlassen. Sie war bald spontan zu einer gelbbraunen, öligen Flüssigkeit geschmolzen, die lebhaft Ammoniak entwickelte. Nach mehrtägigem Stehen fing die Flüssigkeit allmählich an, zu einer hellgelben, festen Masse zu erstarren. Diese wurde abfiltriert, die Mutterlauge im Vakuum zur Trockne gebracht und so nochmals etwas hellgelbe, feste Substanz erhalten.

Untersuchung der hellgelben Substanz.

Die beim Stehen im Vakuum von der gelben, öligen Flüssigkeit zurückgebliebene feste Substanz wurde durch Abpressen auf Ton völlig getrocknet. Dann wurde sie mit absolutem Alkohol zu einem dünnen Brei angerührt, wobei ein kleiner Teil in Lösung ging; der Hauptteil blieb ungelöst. Dieser wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol, dann mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die so präparierte Substanz schmolz bei 122—124° und war von ganz hellgelber Farbe.

Zur Analyse ward sie im Achatmörser äußerst fein gepulvert, nochmals mit absolutem Alkohol ausgewaschen und wieder über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Die Analyse gab folgende Werte:

I. 0,1205 g gaben 0,0932 g CO_2 und 0,0756 g H_2O.
0,0998 g gaben 63,4 ccm N bei 19° und 758 mm.

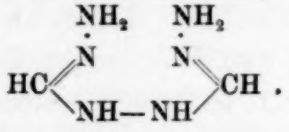
II. 0,1246 g gaben 0,0976 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.
0,0930 g gaben 57,5 ccm N bei 15,0° und 758 mm.

III. 0,1024 g gaben 0,0801 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.

	Berechnet für $C_2H_8N_6$ (116):	Gefunden: I.	II.	III.
C	20,69	21,09	21,36	21,34 %
H	6,89	7,03	7,11	7,30 „
N	72,42	72,50	72,80	— „ .

In der hellgelben Substanz lag somit ein Körper von der Bruttoformel $C_2H_8N_6$ vor. Wahrscheinlich war die Verbindung (vgl. S. 128)

Dimethin-hydrazo-dihydrazon,



Die gelbe Substanz zersetzte sich im Licht spontan, und selbst beim Aufbewahren in einem geschlossenen Wägeglas färbte sie sich unter starker Ammoniakentwicklung schmutzig braun. Diese Beobachtung veranlaßte uns zu folgendem Versuch. In ein Wägeglas wurde eine abgewogene Menge gelber Substanz gebracht, dann wurde auf das offene Wägegläschen ein Glasdreieck und in dieses ein kleines, mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes, gewogenes Tiegelchen gestellt. Das Ganze wurde nun in einen nicht evakuierten Exsiccator gebracht. Am Rand des die Schwefelsäure enthaltenden Tiegels schieden sich weiße Krystalle aus, die sich bei der Untersuchung als ein Gemisch von Hydrazinsulfat und Ammonsulfat erwiesen.

4,21 g Substanz verloren 0,29 g an Gewicht, davon wurden 0,18 g von der konzentrierten Schwefelsäure angenommen. Im Wägegläschen blieben 3,92 g Substanz von gelbbrauner Farbe und etwas schmieriger Beschaffenheit zurück. Durch Digerieren mit etwas verdünntem Alkohol wurde die braune Schmiere gelöst und nach dem Absaugen und Auswaschen mit absolutem Alkohol blieben 3,71 g der hellgelben, ursprünglichen Substanz vom Schmp. 124° zurück.

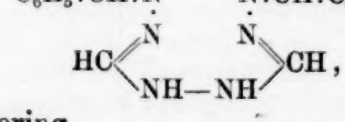
Die gelbe Verbindung zersetzte sich offenbar spontan unter Abgabe von Hydrazin und Ammoniak, welche Zerfallsprodukte dann wieder weiter zersetzend auf die Substanz einwirkten. Um daher die Verbindung unverändert aufbewahren zu können, mußten die Zersetzungsprodukte sofort entfernt werden, was am einfachsten dadurch geschah, daß man die Substanz im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure auf-

bewahrte. Die Verbindung läßt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren. Sie bildet ein an der Luft rasch verschmierendes Pulver, das sich leicht in Wasser löst; in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch.

Benzalverbindung. 1 g der gelben Substanz wurde in der 20 fachen Menge Wasser gelöst, die alkalische Lösung bis eben zur sauren Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Benzaldehyd versetzt und kräftig geschüttelt. Die Benzalverbindung schied sich hierbei als gelbe, anfangs etwas schmierige Masse an den Wandungen des Gefäßes ab. Beim Loskratzen mit einem Glasstabe wurde sie vollkommen fest. Sie wurde abgesaugt und das Filtrat abermals mit Benzaldehyd versetzt, die erneut gebildete Benzalverbindung wieder abfiltriert und dies Verfahren so lange fortgesetzt, bis auf weiteren Zusatz von Benzaldehyd zum Filtrat kein Niederschlag mehr entstand. Die Benzalverbindung wurde auf einem Tonteller getrocknet und zur Entfernung von Benzaldazin so lange mit trockenem Äther ausgezogen, bis dieser vollkommen farblos ablief. Sie begann danach beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 94° zu erweichen und schmolz bei 99° zu einer klaren Flüssigkeit zusammen.

1 g hellgelbe Substanz gaben 2,24 g Benzalprodukt; von letzterem waren 1,9 g in Äther löslich, 0,32 g blieben ungelöst. Die Ausbeute an

Dibenzal-dimethin-hydrazo-dihydrazon,



war somit sehr gering.

Aus den erhaltenen Analysenresultaten war die Formel der Benzalverbindung nicht ganz sicher zu ermitteln.

I. 0,0971 g gaben 0,2198 g CO_2 und 0,0518 g H_2O.
0,1101 g gaben 25,3 ccm N bei 18,0° und 743 mm.

II. 0,1002 g gaben 0,2269 g CO_2 und 0,0536 g H_2O.
0,1256 g gaben 28,9 ccm N bei 21,0° und 762 mm.

III. 0,1052 g gaben 0,2416 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.
0,1032 g gaben 25,1 ccm N bei 13,0° und 757 mm.

IV. 0,0988 g gaben 0,2346 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_6$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	65,75	61,74	61,76	62,64	64,76 %
H	5,48	5,97	5,98	5,99	6,25 „
N	28,77	25,82	26,15	28,49	— „ .

N-Amino-triazol.

Die schneeweiße Krystallmasse aus Hydrazin und Blausäure wurde geschmolzen und so hoch erhitzt, bis sämtliches Ammoniak entwichen war und ein eingetauchtes Thermometer 120° zeigte. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde im Vakuum erkalten gelassen. Dann wurde die feste Substanz auf Ton gestrichen, um sie vollkommen trocken zu erhalten. Hierauf wurde sie in wenig absolutem Alkohol gelöst. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit trockenem Äther trat zuerst milchige Trübung ein, und nach kurzer Zeit schieden sich feine, weiße, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die sich mit dem von Curtius, Darapsky und Müller[1]) früher dargestellten N-Aminotriazol als identisch erwiesen. Schmp. 83°.

Darstellung des Dihydrotetrazins.

Die hellgelbe Substanz wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt, worauf Rotfärbung infolge Bildung von Tetrazin eintrat. Dieses wurde der essigsauren Lösung durch fünfzehnmaliges Ausziehen mit Äther entzogen; die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und dann mit wenig Kaliumcarbonat geschüttelt. In die so behandelte ätherische Lösung wurde nach Zugabe von 5 ccm Wasser so lange Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis Entfärbung eingetreten war. Die entfärbte Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und von neuem im Vakuum zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein hellgelbes, zähes Öl, das nicht fest wurde. Diesem wurde mit Benzol das Dihydrotetrazin entzogen, das nur in Spuren vorhanden war. Auf Zugabe von etwas Natriumnitrit und verdünnter Essigsäure

[1]) Ber. 40, 837 (1907).

zur Benzollösung trat sofort wenn auch schwache Rotfärbung, infolge Bildung von Tetrazin, ein.

Der in Benzol unlösliche Teil des hellgelben Öles gab beim Behandeln mit Phenylisocyanat eine feste, schwach gelblich gefärbte Verbindung. Da wir auf dem soeben beschriebenen Weg das gewünschte Dihydrotetrazin in fester Form nicht erhalten konnten, versuchten wir, auf folgende Weise zu ihm zu gelangen:

Die hellgelbe Substanz wurde in ganz verdünnter Essigsäure (1 : 5) gelöst, so daß die Lösung eben sauer reagierte und etwas Natriumnitrit zugegeben. Die Lösung färbte sich durch entstandenes Tetrazin sofort rot. Durch Ausschütteln mit Äther wurde es der Flüssigkeit entzogen. Nun wurde neues Natriumnitrit zugefügt, wobei erneut Rotfärbung eintrat, die wieder mit Äther aufgenommen wurde. Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis sich der Äther nur noch schwach rosa färbte. Die schwach saure ätherische Lösung wurde nun mit Zinkstaub kräftig durchgeschüttelt, bis Entfärbung eingetreten war. Die Säure wurde durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Zinkoxyd abgestumpft und schließlich die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet. Die so behandelte ätherische Flüssigkeit wurde im Vakuum eingedunstet. Es blieben hellgelbe Kryställchen von Dihydrotetrazin zurück, die sich mit Natriumnitrit und verdünnter Essigsäure wieder in Tetrazin[1]) zurückverwandeln ließen.

Die ätherische Lösung des freien Tetrazins zeigte im sichtbaren Spektrum 3 Absorptionsbanden im Grün von den Wellenlängen:

1. Bande: Wellenlängen λ 510—520.
2. „ „ λ 530—543.
3. „ „ λ 553—568.

Das Dihydrotetrazin wurde in Benzol gelöst und die Lösung im Vakuum eingedunstet. Zur Analyse wurden die Kryställchen auf Ton gestrichen und noch kurze Zeit ins Vakuum gebracht.

I. 0,0781 g gaben 45,5 ccm N bei 19,0° und 754 mm.
II. 0,005986 g gaben 1,190 ccm N bei 16,0° u. 754 mm (nach Pregl).

---

[1]) Curtius, Darapsky und Müller, Ber. **40**, 84 (1907).

	Berechnet für $C_2H_4N_4$ (84):	Gefunden: I.	II.
N	66,66	66,14	66,78 % .

Obiges Dihydrotetrazin schmolz zwischen 117—119°. Curtius und seine Mitarbeiter fanden 125—126°. Sehr wahrscheinlich war das von uns dargestellte Dihydroprodukt nicht vollkommen rein; die Ausbeute war ebenfalls sehr gering, was vermuten ließ, daß die Bildung des Dihydrotetrazins nur eine Nebenreaktion darstellte, die Hauptreaktion aber in ganz anderer Richtung verlief.

Die wäßrige essigsaure Lösung, der das Dihydrotetrazin entzogen ward, wurde mit Natriumnitrit neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Eindampfrückstand wurde mehrfach mit Benzol ausgezogen und die vereinigten Benzolauszüge im Vakuum eingedunstet. Hierbei blieben weiße, seidenglänzende Nädelchen zurück, die sich mit dem schon früher in gleicher Weise[1]) erhaltenen Triazol als identisch erwiesen. Schmp. 120,5°.

Das von uns dargestellte Dihydrotetrazin zeigte die von Curtius, Darapsky und Müller angegebenen Eigenschaften[2]). Die wäßrige Lösung wirkte stark reduzierend, indem sie leicht unter Sauerstoffaufnahme in Tetrazin verwandelt wurde. Silbernitratlösung wurde rasch unter Rotfärbung der Lösung reduziert.

---

[1]) Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 40, 836 (1907).
[2]) Ber. 40, 837 (1907).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten.

6. Mitteilung[1]:

Über die Nitrierung von substituierten Acetaniliden;

von

Hartwig Franzen und **Erwin Engel.**

(Eingegangen am 26. März 1921.)

In einigen früheren Mitteilungen[2]) hat der eine von uns, zum Teil gemeinschaftlich mit verschiedenen Mitarbeitern, über den Einfluß von am Benzolkern haftenden Substituenten auf die Umsetzungsfähigkeit anderer Substituenten berichtet. So wurde z. B. der Einfluß von Substituenten auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins, auf die Farbe des Benzol- und Phenolpikrats, auf die Umsetzungsgeschwindigkeit des Benzylchlorids mit Natriumäthylat gemessen und der von Amino auf die Substitution der Wasserstoffatome im Naphtalin durch Brom untersucht.

Bei diesen Untersuchungen hatten sich verschiedene Gesetzmäßigkeiten ergeben, und zwar zum Teil in der Weise, daß gleiche Substituenten verschiedene Umsetzungen in analoger Weise beeinflussen. Um zu sehen, ob analoge Einflüsse auch bei der Umsetzung der am Benzolkern haftenden Wasserstoffatome nachzuweisen sind, haben wir eine Reihe von substituierten Acetaniliden nitriert. Diese Reaktion wurde gewählt, weil es möglich schien, o- und p-nitrierte Acetanilide und in gewissen Fällen auch p- und m-nitrierte quantitativ voneinander

---

[1]) 5. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **101**, 333 (1920).

[2]) Dies. Journ. [2] **97**, 61, 336; **98**, 67 (1918); **101**, 58 (1920).

zu trennen. Als Untersuchungsobjekte dienten Acetanilid, o-Methylacetanilid, o-Chloracetanilid, o-Bromacetanilid, o-Äthoxyacetanilid und m-Chloracetanilid.

Um überhaupt vergleichbare Werte zu erhalten, war es natürlich vor allen Dingen notwendig, die Nitrierung der einzelnen Acetanilide unter gleichen Bedingungen vorzunehmen. Sie wurden deshalb alle nach folgender Vorschrift nitriert:

250 MM. des feingepulverten Acetanilids werden in kleinen Mengen unter starkem Turbinieren in ein durch Kältemischung gekühltes Gemisch von 1500 MM. rauchender Salpetersäure (D. 1,505) und 35 ccm Eisessig so langsam eingetragen, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Das Reaktionsgemisch wird mit der Kältemischung 12 Stunden stehen gelassen, so daß es sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und dann unter Umrühren in 350 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

Im allgemeinen war die Nitrierung nach 12 Stunden beendet; nur beim o-Bromacetanilid und beim m-Chloracetanilid mußte das Reaktionsgemisch, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, 24 Stunden stehen.

Die nach dieser Methode erhaltenen Ausbeuten an Nitrokörpern in % waren die folgenden; es gaben

	Acetanilid	75 %
o-Methyl-	„	81 „
o-Chlor-	„	75 „
o-Brom	„	67 „
o-Äthoxy-	„	90 „
m-Chlor-	„	95 „

Außer dem oben erwähnten Nitrierungsverfahren wurde in einigen Fällen noch ein weiteres angewandt, welches Otto N. Witt und Alfred Utermann[1]) zur Nitrierung von Acetanilid benutzten, und welches darin besteht, daß mit einem Gemisch von Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid nitriert wird. Der Vorteil des Verfahrens soll darin liegen, daß erheblich mehr o-Nitroacetanilid gebildet wird, als bei der Nitrierung mit Salpetersäure und Eisessig allein. Die Aus-

[1]) Ber. 39, 3901 (1906).

beuten an Nitrokörpern, welche nach dieser Methode erhalten wurden, waren beim

	Acetanilid	66 %
o-Methyl-	„	60 „
o-Äthoxy-	„	98 „,

sie sind also zum Teil erheblich schlechter als bei Anwendung der anderen Methode.

Bevor zu der analytischen Behandlung des Gemisches der Nitrokörper geschritten werden konnte, mußte nachgesehen werden, welche Ursache die auftretenden Verluste haben. Daß sie nicht von einer teilweisen Verseifung der Acetanilide bzw. der Nitroacetanilide herrühren, konnte dadurch gezeigt werden, daß die reinen Nitrokörper in einem Gemisch von Wasser, Essigsäure und Salpetersäure, von annähernd der Zusammensetzung, wie es beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser entsteht, recht beträchtlich löslich sind, und daß die beim Schütteln der Nitrokörper mit dem Gemisch auftretenden Verluste von derselben Größenordnung sind, wie die bei der Nitrierung entstehenden. Ferner fragte es sich, wie die bei der Gewinnung der Nitrokörper auftretenden Verluste auf die Isomeren verteilt sind. Zur Beantwortung dieser Frage wurden die in Betracht kommenden Isomeren, z. B. o- und p-Nitroacetanilid, in fein gepulvertem Zustande mit Wasser, einem Gemisch von Wasser und Eisessig, Wasser und Salpetersäure, Wasser, Eisessig und Salpetersäure 1 Stunde geschüttelt und der dabei auftretende Verlust bestimmt. In den meisten Fällen wurde nur das erste und das letzte Lösungsmittel untersucht. Es zeigte sich, daß manche Nitroacetanilide schon in Wasser recht beträchtlich löslich sind, daß die Löslichkeit in dem zuletzt erwähnten Gemisch noch viel größer ist, und daß der Verlust sich im allgemeinen gleichmäßig auf die Isomeren verteilt. Die Verluste brauchen also bei der Ermittlung des Prozentgehaltes an den einzelnen Isomeren nicht besonders in Rechnung gezogen zu werden.

Die meisten der als Untersuchungsobjekte dienenden Acetanilide sind schon nitriert worden; wie aus dem Schrifttum hervorgeht, entsteht fast immer ein Gemisch von Nitroacetaniliden, in denen die Nitrogruppe in o- und p-Stellung zum

Amino steht; nur das o-Äthoxyacetanilid liefert ein Gemisch von m- und p-Nitrokörpern.

Zur quantitativen Trennung von o- und p-nitrierten Acetaniliden schien ein Verfahren anwendbar zu sein, welches Otto N. Witt und Alfred Utermann[1]) zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid benutzten, und welches darin besteht, daß man das Gemisch der Isomeren mit einer auf 0° abgekühlten Mischung von 1 Vol. 50prozent. Kalilauge, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol behandelt. In einer solchen Lauge ist der p-Körper unlöslich und kann abfiltriert werden, während der o-Körper aus dem Filtrat durch Ansäuern zu erhalten ist.

Die Trennung der Isomeren nach dem eben erwähnten Verfahren wurde in folgender Weise durchgeführt:

Das Gemisch der Nitrokörper wurde fein gepulvert, gesiebt und eine bestimmte Menge in einer in Eis gebetteten Reibschale mit der Witt-Utermannschen Kalilauge 5 Minuten verrieben und dann auf einer Kühlnutsche abgesaugt. Die Kühlnutsche war eine kleine Glasnutsche, die mit einem Mantel, durch den fortwährend Eiswasser floß, versehen war. Diese Vorsichtsmaßregel erschien notwendig, um eine Verseifung des o-Nitroacetanilids während des Absaugens, welches mitunter eine recht erhebliche Zeit in Anspruch nahm, zu vermeiden; aus dem gleichen Grunde war die Saugflasche, in welcher das Filtrat aufgefangen wurde, ebenfalls in Eis gebettet. Der Filterrückstand wurde so lange mit Witt-Utermannscher Lauge nachgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr rotbraun, sondern rein gelb abtropfte; wenn das der Fall war, war alles o-Nitroacetanilid aus dem Gemisch herausgelöst. Das Filtrat wurde dann entfernt, der Filterrückstand — das p-Nitroacetanilid — mit ganz verdünnter Essigsäure nachgewaschen, im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet, gewogen und der Schmelzpunkt bestimmt. Um das o-Nitroacetanilid zu erhalten, wurde das rotbraune Filtrat so lange mit Essigsäure versetzt, bis der Farbenumschlag von Rotbraun nach Gelb erfolgte, was recht gut zu sehen war, das ausgefallene o-Nitroacetanilid abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und wie die p-Verbindung weiter behandelt. Im Falle des

[1]) Ber. 39, 3901 (1906).

m-Chloracetanilids war beim Auswaschen mit Witt-Utermannscher Lauge der Farbenumschlag nicht besonders schön zu beobachten; um zu sehen, ob die Trennung beendet war, wurde deshalb so verfahren, daß mit dem Auswaschen dann aufgehört wurde, wenn einige Tropfen des Filtrats mit verdünnter Essigsäure keinen Niederschlag mehr gaben.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden immer mehrere Trennungen ausgeführt, die untereinander recht gut übereinstimmten. Die Mengen an o- und p-Nitroacetanilid, die nach der Trennung wiedergewonnen wurden, waren zum Teil quantitativ; beim Acetanilid betrug die Menge im Mittel 97% und beim o-Acettoluid 98%. Die geringfügigen Differenzen lassen sich zwanglos auf Verluste beim Auskratzen der Nutsche usw. zurückführen. In anderen Fällen waren die Verluste erheblich höher. Die Ausbeuten waren im Mittel beim

o-Chlor-acetanilid	. . . . .	90%
o-Brom- „	. . . . .	89 „
m-Chlor- „	. . . . .	79 „ .

Diese Differenzen konnten nicht auf mechanische Verluste zurückgeführt werden, sondern mußten andere Ursachen haben. Um sie zu erkennen und bei der Berechnung der Ergebnisse in Rechnung ziehen zu können, wurden im Falle des o-Chloracetanilids und des o-Bromacetanilids die beiden isomeren Nitrokörper mit der Witt-Utermannschen Lauge behandelt und die bei der Wiedergewinnung der o-Verbindung und beim Anrühren der p-Verbindung entstehenden Verluste ermittelt.

Beim 6-Nitro-2-chlor-1-acetylaminobenzol zeigte es sich, daß im Mittel aus zwei Versuchen beim Wiederausfällen der Lösung nur 86,5% wiedergewonnen wurden. Der Körper ist also in der Mutterlauge recht beträchtlich löslich.

Beim Behandeln des 1-Acetylamino-2-Chlor-4-nitrobenzols mit einer entsprechenden Menge Lauge wurden nur 60% der angewandten Menge auf der Nutsche zurückgehalten, die restlichen 40% lösten sich in der Lauge. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure zu dem intensiv gelb gefärbten Filtrat fielen 33% wieder aus. Bei der Trennung der Isomeren muß sich also ein Teil der p-Verbindung bei der o-Verbindung vorfinden, was natürlich bei der Berechnung der Resultate in

Rücksicht gezogen werden muß. Im Mittel wurden bei der Trennung des Gemisches der Isomeren gefunden:

67 % o-Körper
23 „ p- „ .

Die Menge des o-Körpers muß in Rücksicht auf die oben erwähnten Versuche erniedrigt und die des p-Körpers erhöht werden; Näheres findet sich im Versuchsteil.

Etwas einfacher liegen die Verhältnisse beim o-Bromacetanilid. Es zeigte sich, daß beim Lösen und Wiederausfällen des 1-Acetylamino-2-brom-6-nitrobenzols 90 % wiedergewonnen werden, und daß beim Behandeln des 1-Acetylamino-2-brom-4-nitrobenzols mit der Witt-Utermannschen Lauge 90 % auf dem Filter zurückbleiben, während die restlichen 10 % mit gelber Farbe in Lösung gehen; beim Ansäuern des Filtrats fällt aber kein Niederschlag aus. Die Verluste bei der Trennung der beiden Nitrobromacetanilide verteilen sich also gleichmäßig auf die beiden Isomeren.

Im Falle des m-Chloracetanilids wurde ein etwas anderer Weg zur Ermittlung des Verlustes eingeschlagen. Es wurde ein Gemisch der beiden Isomeren von der Zusammensetzung hergestellt, wie es sich bei der Trennung ergeben hatte, dieses der Trennung mit der Witt-Utermannschen Lauge unterworfen und die dabei gefundenen Verluste in Rechnung gezogen. Näheres findet sich im Versuchsteil.

Zur Trennung des bei der Nitrierung von o-Äthoxyacetanilid entstehenden Gemisches von m- und p-Nitrokörper wurde ein Verfahren benutzt, welches im D.R.P. 98637 (Frdl. 5, 67) beschrieben ist. Das Gemisch der Nitroacetanilide wurde zunächst verseift, dann die Nitroaniline in heißer 25 prozentiger Schwefelsäure gelöst und die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich die weniger basische p-Verbindung abscheidet, die durch Filtration gewonnen werden kann. Aus dem Filtrat läßt sich der m-Körper durch Ammoniak ausfällen. Bei der Trennung gehen rund 22 % verloren. Um zu sehen, wie sich diese auf die beiden Isomeren verteilen, wurden die reinen Körper der gleichen Behandlung wie das Gemisch unterzogen und die dabei auftretenden Verluste in Rechnung gestellt.

Unter Berücksichtigung der Korrekturen, wie sie nach dem Vorhergehenden angebracht werden müssen, liefern die

Acetanilide nach dem zuerst erwähnten Nitrierungsverfahren mit Salpetersäure und Eisessig folgende Mengen an Isomeren in %:

		o	p	m
Acetanilid	. . . . .	30	70	
o-Methyl-	„	60	40	
o-Chlor-	„	62	38	
o-Brom-	„	52	48	
m-Chlor-	„	42	58	
o-Äthoxy-	„		40	60

Wenn man die Zahlen vergleicht, so ergibt sich zunächst, daß die untersuchten Acetanilide in zwei große Gruppen zerfallen, und zwar in solche, die nur o- und p-Nitroacetanilide, und in solche, die nur m- und p-Nitroacetanilide liefern. Zu der ersten Gruppe gehören Acetanilid, o-Methyl-, o-Chlor-, o-Brom- und m-Chloracetanilid und zu der zweiten o-Äthoxyacetanilid.

Vergleicht man nun die Zahlen, welche mit Acetanilid einerseits und mit den anderen Acetaniliden der ersten Gruppe erhalten wurden, so ergibt sich, daß durch den Eintritt von Methyl, Chlor und Brom in die o-Stellung und von Chlor in die m-Stellung zum Acetylamino die Umsetzungsfähigkeit des zu dieser Gruppe o-ständigen Wasserstoffatoms mit Salpetersäure vergrößert, die des p-ständigen verkleinert wird. Vergleicht man die Stärke der Wirkung der einzelnen Substituenten, so zeigt sich, daß Methyl und Chlor annähernd gleich stark wirken; die kleinen Unterschiede in der Menge der Isomeren, die zwischen o-Methylacetanilid und o-Chloracetanilid auftreten, dürfen nicht berücksichtigt werden, da die angewandte analytische Methode zu ungenau ist. Erheblich weniger reaktionsverstärkend auf das 6-Wasserstoffatom wirkt Brom. Wir haben also die folgende Reihe:

$$CH_3, Cl > Br.$$

In ganz anderer Weise ordnen sich diese drei Substituenten, wenn man ihren Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins und auf die Farbe des Phenolpikrats betrachtet; hier wirkt Methyl erheblich stärker als Chlor und Brom und diese beiden in annähernd gleicher Stärke. Eine auf der Hand liegende Beziehung zwischen dem Einfluß der

Substituenten auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins und auf die Farbe des Phenolpikrats einerseits und dem Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Kernwasserstoffatome ist also anscheinend nicht vorhanden.

Tritt Äthoxyl in die o-Stellung zum Acetylamino, dann wird die Reaktionsfähigkeit des 6-Wasserstoffatoms so weit herabgesetzt, daß sich überhaupt kein o-Nitroacetanilid mehr bildet; auch die Umsetzungsfähigkeit des 4-Wasserstoffatoms wird geschwächt, dagegen die des 5-ständigen ganz erheblich gesteigert. Der Wirkungsgrad von Äthoxyl auf sein p-ständiges Wasserstoffatom ist also unter diesen Umständen erheblich größer als der von Acetylamino auf sein p-ständiges. Bemerkenswert ist, daß sowohl durch den Einfluß von Acetylamino, als auch durch den von Äthoxyl die Umsetzungsfähigkeit der zu ihnen gleichzeitig o- und m-ständigen Wasserstoffatome (3 und 6) so erheblich herabgesetzt wird, daß kaum 3- und 6-Nitrokörper entstehen.

An einigen Beispielen wurde auch noch untersucht, wie sich das Verhältnis der Isomeren verschiebt, wenn dem Nitrierungsgemenge wechselnde Mengen Ammonnitrat hinzugefügt werden. Aus dem Acetanilid entstehen bei Zusatz von 250 MM. des Salzes

40 % o-Körper
60 „ p- „

und bei Zusatz von 500 MM.

31 % o-Körper
69 „ p- „ .

Aus dem o-Methylacetanilid entstehen bei Zusatz von 250 MM. Ammonnitrat

30 % o-Körper
70 „ p- „ .

Durch den Zusatz von Ammonnitrat zu dem Nitrierungsgemisch wird das Verhältnis der Isomeren verschoben. 250 MM. begünstigen beim Acetanilid die Bildung von o-Körpern, so daß die Ausbeute an o-Nitroacetanilid von 30 auf 40 % steigt; wird aber mehr Ammonnitrat hinzugefügt, so tritt anscheinend keine weitere Verschiebung des Verhältnisses der Isomeren ein. Beim o-Methylacetanilid bewirkt ein Zusatz von 250 MM.

Ammonnitrat eine Verschiebung des Verhältnisses der Isomeren im umgekehrten Sinne wie beim Acetanilid; während bei dem letzten Körper die Bildung des o-Nitrokörpers begünstigt wird, tritt bei der Nitrierung des zweiten mehr p-Körper auf. Ohne Zusatz von Ammonnitrat bilden sich 60% o-Körper und mit Zusatz nur 30%. Bemerkenswert ist, daß ein Zusatz von Ammonnitrat die Nitrierungsgeschwindigkeit herabzusetzen scheint; sicher ist dieses bei der Nitrierung von Acetanilid unter Zusatz von 500 MM. Ammonnitrat der Fall. Eine Erklärung für die Wirkungsweise des Ammonnitrats bei der Nitrierung läßt sich vorläufig nicht geben.

Bei der Nitrierung einiger Acetanilide nach dem Verfahren von Witt und Utermann mit Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid wurden folgende Mengen Isomeren in % erhalten:

	o	p	m
Acetanilid	62	38	
o-Methyl- „	65	35	
o-Äthoxy- „		69	31

Bei der Nitrierung von Acetanilid nach diesem Verfahren entsteht erheblich mehr o-Nitroacetanilid als bei der Nitrierung mit Salpetersäure und Eisessig allein, wobei nur 30% o-Verbindung gebildet wird. Auch bei der Nitrierung von o-Methylacetanilid nach Witt und Utermann entsteht etwas mehr o-Körper, jedoch beträgt der Unterschied gegenüber dem anderen Verfahren in diesem Falle nur 5%. Wird o-Äthoxyacetanilid nach diesem Verfahren nitriert, dann tritt ebenso wie beim Acetanilid eine sehr erhebliche Verschiebung der Menge der Isomeren ein; es entsteht viel mehr p- als m-Verbindung, während bei der Nitrierung mit Salpetersäure und Eisessig allein das Umgekehrte der Fall war. Die Nitrierung nach Witt und Utermann verläuft in einem viel weniger sauren Medium, als die mit Salpetersäure und Eisessig allein, bei welchem Verfahren mit einem recht erheblichen Überschuß von Salpetersäure gearbeitet werden muß. Amino bzw. Acetylamino kann in diesem Falle, da weniger Affinitätsteile durch Säure in Anspruch genommen werden, viel mehr die Wasserstoffatome des Kerns beeinflussen; besonders deutlich tritt dies bei der Nitrierung des o-Äthoxyacetanilids hervor; in dem

stärker sauren Medium ist der Einfluß von Äthoxyl größer als der von Acetylamino, in dem schwächer sauren der von Acetylamino. Wählt man das Medium noch saurer, nitriert man z. B. Anilin nach dem Verfahren von H. Hübner und Frerichs[1]) in einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht kaum noch o-Verbindung, sondern ein Gemisch des p- und m-Körpers, da in diesem Falle die richtende Kraft von Amino durch den großen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure eine noch größere Verminderung erfahren hat.

Eine weitere Auswertung der Ergebnisse muß verschoben werden, bis mehr Material vorliegt, da die Verhältnisse vorläufig noch zu undurchsichtig sind; weitere Versuche sollen gelegentlich angestellt werden.

Die Erfahrungen, welche bei der Nitrierung der Acetanilide gemacht wurden, lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Durch den Eintritt von Methyl, Chlor und Brom in die 2-Stellung und von Chlor in die 3-Stellung des Acetanilids wird die Umsetzungsfähigkeit des 6-Wasserstoffatoms mit Salpetersäure vergrößert, die des 4-Wasserstoffatoms verkleinert, und zwar wirkt Brom schwächer als Methyl und Chlor, die annähernd gleichen Einfluß ausüben.

2. Durch den Eintritt von Äthoxyl in die 2-Stellung des Acetanilids wird die Umsetzungsfähigkeit des 6-Wasserstoffatoms mit Salpetersäure so weit geschwächt, daß überhaupt kein o-Nitroacetanilid entsteht, auch die des 4-Wasserstoffatoms wird geschwächt, die des 3-Wasserstoffatoms dagegen ganz erheblich gesteigert.

3. Durch Zusatz von Ammonnitrat zu dem Nitrierungsgemisch von Salpetersäure und Eisessig wird das Verhältnis der Mengen der Isomeren verschoben.

4. Bei der Nitrierung von Acetaniliden mit Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid tritt, verglichen mit der Nitrierung durch Salpetersäure

[1]) Ber. 10, 1716 (1877); Ann. Chem. 208, 299 (1881).

und Eisessig allein, eine Verschiebung der Menge der Isomeren in der Weise ein, daß die richtende Kraft von Acetylamino mehr hervortritt.

Die meisten der gelegentlich dieser Arbeit untersuchten Acetanilide sind schon vorher nitriert worden, und zwar einzelne mehrmals von verschiedenen Forschern. Keine der benutzten Nitrierungsvorschriften stimmt mit der anderen überein, immer finden sich mehr oder minder große Abweichungen. Es wäre recht wichtig, wenn für gewisse im Laboratorium häufiger vorkommende Operationen allgemein anwendbare Vorschriften ausgearbeitet würden, „Normalvorschriften", die jedenfalls in den allermeisten Fällen ausreichend sind. Durch die Anwendung von solchen Normalvorschriften würden jedenfalls allerlei Vorteile erreicht werden. Es wäre dann nicht notwendig bei einem vorkommenden Fall erst lange in der Literatur nach einer guten Vorschrift suchen zu müssen. Ferner brauchte dann nicht bei jedem neu vorkommenden Fall die angewandte Methode in allen Einzelheiten beschrieben werden, sondern es könnte einfach auf die Normalvorschrift hingewiesen werden. Schließlich wäre die Anwendung von solchen Normalvorschriften in manchen Fällen sehr wertvoll, falls Ausbeute und eventuell auftretende Menge der Isomeren immer angegeben würde, um so allmählich ein Material zu sammeln, welches für vergleichende Studien dienen kann. Solche sind natürlich nicht möglich, wenn jedesmal eine andere Vorschrift angewandt wird, wie bei der Nitrierung der Acetanilide. Ansätze zu Normalvorschriften sind ja schon allerlei in dem Schrifttum vorhanden; wir erinnern nur an die Darstellung von Estern nach der Methode von Emil Fischer und Speyer, an die Methylierung der Phenole mit Dimethylsulfat, an die Schotten-Baumannsche Reaktion usw. Eine solche Normalvorschrift ist die weiter oben angegebene Methode zur Nitrierung von Acetaniliden; sie wird sich in den allermeisten Fällen anwenden lassen.

Die zur Nitrierung der Acetanilide gelegentlich angewandte Vorschrift von Otto N. Witt und Alfred Utermann wird von den beiden Forschern mit folgenden Worten beschrieben:

„45 g Acetanilid werden in 22 g Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheiden sich einige Krystalle aus, welche bei der

Reaktion wieder in Lösung gehen. Andererseits werden 23 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 und 1 g Harnstoff in 23 g Eisessig heiß gelöst. Nach dem vollständigen Erkalten wird unter Kühlung das Säuregemisch allmählich zu der Acetanilidlösung gefügt. Dann bleibt das Gemisch mindestens 24 Stunden stehen. Das am nächsten oder nächstfolgenden Tage durch Zusatz von 360 g Eis ausgefällte Rohprodukt ist ganz hell und wiegt durchschnittlich 52 g, was einer Ausbeute von 87 % der Theorie entspricht."

In dieser Vorschrift ist natürlich ein Druckfehler enthalten, da nirgends die Rede von Essigsäureanhydrid ist. Zunächst verfuhren wir in der Weise, daß eine Mischung von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid langsam zu einer Lösung des Acetanilids in Eisessig zutropfen gelassen wurde, wobei durch Kühlen mit Kältemischung dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Angewandt wurden die von Witt und Utermann benutzten Mengen. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde auf Eis gegossen. Das Reaktionsprodukt zeigte scharf den Schmelzpunkt des Acetanilids. Nitrierung war also unter diesen Umständen nicht eingetreten. Die Versuche wurden dann noch in verschiedener Weise abgeändert, z. B. die Menge der Salpetersäure vermehrt, ohne jedoch eine glatte Nitrierung erzielen zu können. Erst als das Acetanilid in Essigsäureanhydrid gelöst und zu dieser Lösung die Mischung aus Eisessig und Salpetersäure hinzugetropft wurde, trat Nitrierung ein und es wurde ein Gemisch von Nitroacetaniliden erhalten. Ähnlich gestalteten sich die Verhältnisse bei der Nitrierung des o-Acettoluids; zunächst konnte keine Nitrierung erzielt worden; erst als das Nitriergemisch von Eisessig und Salpetersäure zu der Lösung des Toluids in Essigsäureanhydrid eintropfen gelassen wurde, entstand ein Gemisch von Nitrokörpern. Anders verhielt sich die Sache bei der Nitrierung des o-Äthoxyacetanilids. In diesem Falle wurde eine glatte Nitrierung erzielt, als ein Gemisch von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid in eine Lösung des Acetanilids in Eisessig tropfen gelassen wurde.

Man wird also bei der Ausführung einer Nitrierung nach Witt und Utermann im allgemeinen so zu verfahren haben, daß man das zu nitrierende Acetanilid in Essigsäureanhydrid

löst und zu dieser Lösung das Gemisch von Eisessig und Salpetersäure hinzufließen läßt. Die Ausbeuten an Nitrokörpern, die nach diesem Verfahren erhalten wurden, waren zum Teil nicht besonders gut; sie betrugen beim Acetanilid 66 % und beim o-Methylacetanilid 60 %, waren also erheblich geringer als bei der Nitrierung mit Salpetersäure allein, nach welchem Verfahren sie bei den beiden oben erwähnten Körpern 75 % bzw. 81 % betrugen. Die Methode hat bei der Nitrierung des Acetanilids den Vorteil, daß mehr o- als p-Nitrokörper entsteht. Witt und Utermann erhielten auf 1 Teil p-Körper 3 Teile o-Verbindung; wir gewannen auf 1 Teil p-Körper nur 1,6 Teil o-Verbindung. Bei der Nitrierung des o-Methylacetanilids ist die Verschiebung zugunsten des o-Körpers nur recht geringfügig. Nach der Methode von Witt und Utermann wurden auf 65 % o-Körper 35 % p-Verbindung erhalten, während bei der Nitrierung mit Salpetersäure und Eisessig allein auf 60 % o-Körper 40 % p-Verbindung erhalten wurde. S. Gabriel und Arthur Thieme[1]) haben o-Acettoluid ebenfalls nach dem Verfahren von Witt und Utermann nitriert und dabei 58—75 % an o-Körper erhalten. Die Nitrierung von Acet-o-toluid nach dem Verfahren von Witt und Utermann dürfte jedenfalls vor dem mit Salpetersäure und Eisessig allein kaum einen Vorteil bieten, da erstens die Ausbeuten an Rohprodukt erheblich schlechter sind und zweitens das Verhältnis der Mengen der Isomeren nur ganz geringfügig zugunsten der o-Verbindung verschoben wird. Anders ist es dagegen bei der Nitrierung von o-Äthoxyacetanilid; in diesem Falle tritt eine ganz erhebliche Verschiebung der Mengen der Isomeren ein. Man wird also in gewissen Fällen das Verfahren von Witt und Utermann mit Vorteil anwenden können, während es in anderen keinen solchen bietet.

Nitrierung von Acetanilid.

1-Acetylamino-2-nitrobenzol und 1-Acetylamino-4-nitrobenzol.

1. Mit Salpetersäure und Eisessig.

33,75 g (250 MM.) fein gepulvertes Acetanilid wurden in kleinen Mengen unter starkem Turbinieren in ein durch Kälte-

[1]) Ber. 52, 1079 (1919).

mischung gekühltes Gemisch von 65 ccm (1500 MM.) rauchender Salpetersäure und 35 ccm Eisessig so langsam eingetragen, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Die klare Lösung wurde mit der Kältemischung 12 Stunden stehen gelassen, so daß die Masse sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmte und dann in 350 ccm Wasser gegossen. Der dicke, gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 33 g Nitrokörper entsprechend 75 % der berechneten.

Zur Trennung der Nitrokörper wurde im allgemeinen so verfahren, daß eine bestimmte Menge des fein gepulverten und gesiebten Gemisches der Isomeren mit einer bestimmten Menge eines auf 0° abgekühlten Gemisches von 1 Vol. 50 prozent. Kalilauge, 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Wasser (Witt-Utermannsche Lauge) in einer in Eis gebetteten Reibschale 10 Minuten lang angerieben wurde. Das Nichtgelöste wurde dann auf einer Kühlnutsche, durch welche Eiswasser floß, abgesaugt, so lange mit der Lauge nachgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr rotbraun, sondern rein gelb war, das Filtrat entfernt und der Filterrückstand zunächst mit ganz schwacher Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet. Aus dem rotbraunen Filtrat wurde das o-Nitroacetanilid mit 50 prozent. Essigsäure gefällt, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Bei der Trennung der Nitroacetanilide wurde auf je 1 g des Gemisches der Isomeren 20 ccm Lauge angewandt.

10 g gaben	2,9 g	= 29 %	o-Körper,	Schmp.	93—95°
	6,9 g	= 69 „	p- „	„	204°
5 g gaben	1,5 g	= 30 „	o- „	„	94°
	3,3 g	= 66 „	p- „	„	205°
5 g gaben	1,4 g	= 28 „	o- „	„	93—95°
	3,4 g	= 68 „	p- „	„	205°

Im Mittel:
29 % o-Körper
68 „ p- „ .

2. Mit Salpetersäure und Eisessig unter Zusatz von Ammonitrat.

Der Versuch wurde genau so wie der vorhergehende angesetzt, nur wurde dem Gemisch von Salpetersäure und Eis-

essig 20 g (250 MM.) fein gepulvertes Ammonitrat, die sich vollständig lösten, hinzugefügt. Ausbeute 28 g Nitrokörper entsprechend 70 % der berechneten.

5 g gaben	1,9 g	= 38 %	o-Körper,	Schmp.	95°
	2,9 g	= 58 „	p- „	„	205°
5 g gaben	1,9 g	= 38 „	o- „	„	93°
	2,9 g	= 58 „	p- „	„	205°
5 g gaben	2,0 g	= 40 „	o- „	„	93—95°
	3,0 g	= 60 „	p- „	„	204°

Im Mittel:
39 % o-Körper
59 „ p- „ .

Bei einem zweiten Versuch wurde die Menge des Ammonitrats verdoppelt. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser nach 12 Stunden fiel ein feinkrystallines Pulver aus, welches den Schmp. 112° zeigte; bei einem Trennungsversuch mit Lauge ging nichts in Lösung. Das Verhalten des Körpers gegen Lauge, der Schmelzpunkt und Stickstoffbestimmungen zeigten, daß unverändertes Acetanilid vorlag.

3,050 mg gaben 0,285 ccm N bei 21° und 750 mm.
2,870 mg gaben 0,267 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für C_8H_9ON:		Gefunden:	
N	10,37	10,71	10,70 %.

Bei einem weiteren Versuch wurde ein gleiches Reaktionsgemenge 36 Stunden stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser wurden 20 g eines gelben Körpers vom Schmp. 105 bis 110° erhalten, welcher, wie eine Stickstoffbestimmung zeigte, im wesentlichen aus Acetanilid bestand.

Bei einem vierten Versuch blieb das Reaktionsgemenge 60 Stunden stehen. Bei der Aufarbeitung wurden 24 g eines gelben Körpers vom Schmp. 175° erhalten, der, wie Stickstoffbestimmungen zeigten, Mononitroacetanilid war.

2,750 mg gaben 0,374 ccm N bei 21° und 750 mm.
2,530 mg gaben 0,348 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_3N_2$:		Gefunden:	
N	15,55	15,60	15,76 %.

5 g gaben	1,3 g	= 26 %	o-Körper,	Schmp.	93°
	3,2 g	= 64 „	p- „	„	203°

5 g gaben 1,3 g = 26 % o-Körper, Schmp. 94°
3,2 g = 64 „ p- „ „ 204°

Im Mittel:
26 % o-Körper
64 „ p- „ .

3. Mit Salpetersäure, Essigsäure und Essigsäureanhydrid.

Eine abgekühlte Mischung von 23 g (365 MM.) mit Harnstoff entfärbter Salpetersäure (D. 1,505) und 23 g Essigsäureanhydrid wurden langsam zu einer durch Kältemischung gekühlten Lösung von 45 g (330 MM.) Acetanilid in 23 g Eisessig unter fortwährendem Rühren hinzutropfen gelassen, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 300 ccm Eiswasser gegossen, der dicke, schwach gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 45 g eines schwach gelben Pulvers, welches unscharf bei 110° schmolz. Bei einem Trennungsversuch mit Witt-Utermannscher Lauge ging überhaupt nichts in Lösung. Aus diesem Verhalten und aus dem Schmelzpunkt ergab sich, daß überhaupt keine Nitrierung eingetreten war.

Bei einem weiteren Versuch wurde das Acetanilid in Essigsäureanhydrid gelöst und zu der Lösung ein Gemisch von Eisessig und Salpetersäure zutropfen lassen.

45 g (330 MM.) Acetanilid wurden in der Wärme in 23 g Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung durch eine Kältemischung abgekühlt, wobei sich ein Teil des Acetanilids wieder abschied. Zu dieser Aufschlämmung wurde unter kräftigem Turbinieren ein Gemisch von 23 g Eisessig und 23 g (365 MM.) rauchender Salpetersäure (D. 1,505) langsam hinzutropfen gelassen. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit auf 300 g Eis gegossen, der dicke gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 40 g Nitrokörper entsprechend 66 % der berechneten.

10 g gaben 6,0 g = 60 % o-Körper, Schmp. 90°
3,6 g = 36 „ p- „ „ 200°
10 g gaben 5,9 g = 59 „ o- „ „ 92°
3,6 g = 36 „ p- „ „ 203°

20 g gaben 12,2 g = 61 % o-Körper, Schmp. 90°
7,0 g = 35 „ p- „ „ 203°

Im Mittel:
60 % o-Körper
36 „ p- „ .

Löslichkeit von o- und p-Nitroacetanilid in Wasser, verdünnter Essigsäure, verdünnter Salpetersäure und in einem Gemisch von Wasser, Essigsäure und Salpetersäure.

o-Nitroacetanilid.

4,5 g (25 MM.) fein gepulverter Nitrokörper wurden mit 45 ccm Wasser 1 Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann abgesaugt, getrocknet und gewogen. Ausbeute 4,4 g = 98 %.

4,5 g (25 MM.) wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser und 3,5 ccm Eisessig, wie vorher beschrieben, behandelt. Ausbeute 4,1 g = 91 %.

4,5 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser und 6,5 ccm Salpetersäure, wie vorher, auch behandelt. Ausbeute 4,1 g = 91 %.

4,5 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 6,5 ccm Salpetersäure und 3,5 ccm Eisessig wie oben auch behandelt. Ausbeute 4,0 g = 89 %.

p-Nitroacetanilid.

4,5 g wurden mit 45 ccm Wasser wie oben auch behandelt. Ausbeute 4,4 g = 98 %.

4,5 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 6,5 ccm Salpetersäure und 3,5 ccm Eisessig wie oben auch behandelt. Ausbeute 4,0 g = 89 %.

Die Versuche zeigen, daß sich die o- und p-Verbindung annähernd gleichmäßig in einem Gemisch von Wasser, Eisessig und Salpetersäure lösen. Daraus ist zu schließen, daß die Verluste beim Eingießen des Nitrierungsgemisches in Wasser sich gleichmäßig auf die beiden Isomeren verteilen. Bei der Trennung entstehen nur ganz geringfügige Verluste, die sich ebenfalls gleichmäßig verteilen dürften.

Es entstehen als rund bei der Nitrierung mit

Salpetersäure und Eisessig	30 % o-Körper,	70 % p-Körper
Salpetersäure und Eisessig unter Zusatz von 250 MM. Ammonitrat	40 „ o- „	60 „ p- „
Salpetersäure und Eisessig unter Zusatz von 500 MM. Ammonitrat	31 „ o- „	69 „ p- „
Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid	62 „ o- „	38 „ p- „

Nitrierung von o-Acettoluid.

1-Acetylamino-6-nitro-2-methylbenzol und 1-Acetylamino-4-nitro-2-methylbenzol.

1. Mit Salpetersäure und Eisessig.

Die Nitrierung wurde mit den gleichen Mengen (250 MM., 37,25 g) o-Acettoluid, Salpetersäure und Eisessig unter den gleichen Bedingungen wie beim Acetanilid durchgeführt. Ausbeute an Nitrokörpern 40 g entsprechend 81 % der berechneten Menge. Die Trennung der Isomeren wurde ebenfalls wie dort beschrieben durchgeführt. Auf je 1 g des Gemisches wurden 36 ccm Lauge angewandt.

5 g gaben	2,9 g	= 58 %	o-Körper,	Schmp.	158—159°
	1,9 g	= 38 „	p- „	„	196°
2,5 g gaben	1,5 g	= 60 „	o- „	„	157°
	1,0 g	= 40 „	p- „	„	196°
5,0 g gaben	2,9 g	= 58 „	o- „	„	157°
	2,0 g	= 40 „	p- „	„	195—197°

Im Mittel:
59 % o-Körper
39 „ p- „ .

2. Mit Salpetersäure und Eisessig unter Zusatz von Ammonitrat.

Die Nitrierung wurde ebenso wie bei dem vorhergehenden Versuch durchgeführt, nur wurden dem Nitriergemisch 20 g (250 MM.) fein gepulvertes Ammonitrat hinzugefügt. Ausbeute an Nitrokörper 30 g entsprechend 60 % der berechneten.

4 g gaben	1,1 g	= 28 %	o-Körper,	Schmp.	158°
	2,8 g	= 70 „	p- „	„	196°
5 g gaben	1,4 g	= 28 „	o- „	„	159°
	3,5 g	= 70 „	p- „	„	195°

5 g gaben 1,3 g = 26 % o-Körper, Schmp. 158°
3,5 g = 70 „ p- „ „ 196°.

Im Mittel:
27 % o-Körper
70 „ p- „ .

3. Mit Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Der erste Versuch wurde, ebenso wie der erste Versuch beim Acetanilid, mit den gleichen Mengen (23 g o-Acettoluid) unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Ein Gemisch von Nitrokörpern konnte nicht gefaßt werden.

Ein weiterer Versuch wurde nach den Angaben von S. Gabriel und Arthur Thieme[1]) durchgeführt, aber mit der Hälfte der von diesen beiden Forschern angewandten Mengen. In diesem Falle wurde unverändertes o-Acettoluid zurückgewonnen.

Bei einem dritten Versuch wurde in ähnlicher Weise wie bei dem zweiten Versuch beim Acetanilid verfahren:

37,25 g (250 MM.) o-Acettoluid wurden unter Erwärmen in 23 g Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung durch eine Kältemischung abgekühlt, wobei sich ein Teil des o-Acettoluids wieder abschied. Zu dieser Aufschlämmung wurde unter kräftigem Turbinieren eine Mischung von 23 g Eisessig und 23 g (365 MM.) rauchender Salpetersäure (D. 1,505) langsam hinzutropfen gelassen. Nach 24 Stunden wurde auf 300 g Eis gegossen, der dicke gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 28 g Nitrokörper entsprechend 60 % der berechneten.

28 g gaben 17,5 g = 63 % o-Körper, Schmp. 156°
9,3 g = 33 „ p- „ „ 196°.

Löslichkeit von o- und p-Nitro-o-acettoluid in Wasser und einem Gemisch von Wasser, Essigsäure und Salpetersäure.

o-Nitro-o-acettoluid.

4,9 g (25 MM.) fein gepulverter Nitrokörper wurden mit 45 ccm Wasser 1 Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann abgesaugt, getrocknet und gewogen. Ausbeute 4,8 g = 98 %.

[1]) Ber. 52, 1079 (1919).

4,9 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 6,5 ccm Salpetersäure und 3,5 ccm Eisessig wie vorher auch behandelt. Ausbeute 4,6 g = 94 %.

p-Nitro-o-acettoluid.

4,9 g wurden mit 45 ccm Wasser wie oben auch behandelt. Ausbeute 4,8 g = 98 %.

4,9 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 6,5 ccm Salpetersäure und 3,5 ccm Eisessig wie vorher auch behandelt. Ausbeute 4,5 g = 92 %.

Die Versuche zeigen, daß sich auch in diesem Falle die beiden Isomeren annähernd gleichmäßig in dem Gemisch von Wasser, Eisessig und Salpetersäure lösen, daß sich also die Verluste beim Eingießen des Nitrierungsgemisches in Wasser annähernd gleichmäßig auf die beiden Isomeren verteilen. Bei der Trennung entstehen nur ganz geringe Verluste, die sich ebenfalls gleichmäßig verteilen dürften.

Es entstehen also rund bei der Nitrierung mit:

Salpetersäure und Eisessig	60 % o-Körper,	40 % p-Körper
Salpetersäure und Eisessig unter Zusatz von 250 MM. Ammonnitrat	29 „ o- „	71 „ p- „
Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid	65 „ o- „	35 „ p- „

Nitrierung von o-Chloracetanilid.

1-Acetylamino-2-chlor-6-nitrobenzol und 1-Acetylamino-2-chlor-4-nitrobenzol.

Mit Salpetersäure und Eisessig.

Die Nitrierung wurde mit den gleichen Mengen (250 MM., 42,25 g) o-Chloracetanilid, Salpetersäure und Eisessig unter den gleichen Bedingungen wie beim Acetanilid auch durchgeführt. Ausbeute an Nitrokörper 38 g, entsprechend 75 % der berechneten. Die Trennung der Isomeren wurde ebenso wie bei den Nitroacetaniliden beschrieben durchgeführt. Auf je 1 g des Gemisches wurden 6 ccm Lauge verbraucht.

5 g gaben	3,3 g = 66 %	o-Körper,	Schmp.	140°
	1,1 g = 22 „	p- „	„	140°
5 g gaben	3,3 g = 66 „	o- „	„	145°
	1,1 g = 22 „	p- „	„	135—140°

5 g gaben 3,4 g = 68 % o-Körper, Schmp. 135—140°
1,2 g = 24 „ p- „ „ 135°
5 g gaben 3,4 g = 68 „ o- „ „ 140°
1,2 g = 24 „ p- „ „ 135°

Im Mittel:
67 % o-Körper
23 „ p- „ .

Löslichkeit der beiden Nitrochloracetanilide in Wasser und einem Gemisch von Wasser, Eisessig und Salpetersäure.

o-Nitro-o-chloracetanilid.

5,4 g (25 MM.) wurden mit 45 ccm Wasser 1 Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann abgesaugt, getrocknet und gewogen. Ausbeute 4,9 g = 91 %.

5,4 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 6,5 ccm Salpetersäure und 3,5 ccm Eisessig wie vorher auch behandelt. Ausbeute 4,7 g = 87 %.

p-Nitro-o-chloracetanilid.

5,4 g wurden mit 45 ccm Wasser wie vorher auch behandelt. Ausbeute 4,9 g = 91 %.

5,4 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 6,5 ccm Salpetersäure und 3,5 ccm Eisessig wie vorher auch behandelt. Ausbeute 4,7 g = 87 %.

Wie die Versuche zeigen, verteilen sich die Verluste beim Eingießen des Nitrierungsgemisches in Wasser gleichmäßig auf die beiden Isomeren.

Löslichkeit der beiden Nitro-o-chloracetanilide in verdünnt wäßrig-alkoholischer Kalilauge.

o-Nitro-o-chloracetanilid.

3,3 g fein gepulverter und gesiebter Nitrokörper wurden in einer in Eis gebetteten Reibschale mit 20 ccm der Witt-Utermannschen Lauge angerieben, wobei vollständige Lösung eintrat; die Lösung wurde dann durch Essigsäure gefällt, der Nitrokörper abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 2,8 g = 85 %.

2,5 g Nitrokörper wurden, wie weiter oben beschrieben, mit 15 ccm Lauge behandelt. Ausbeute 2,2 g = 88 %.

p-Nitro-o-chloracetanilid.

2,5 g Nitrokörper wurden mit 15 ccm der Lauge behandelt, vom Ungelösten abgesaugt und das gelbe Filtrat mit Essigsäure gefällt.

Nicht gelöst	1,5 g	= 60 %
Aus dem Filtrat gewonnen . .	0,8 g	= 32 „ .

1,2 g Nitrokörper wurden in gleicher Weise mit 7 ccm der Lauge behandelt.

Nicht gelöst	0,7 g	= 59 %
Aus dem Filtrat gewonnen . .	0,4 g	= 33 „ .

Beim Ausfällen der o-Nitroverbindung aus der alkalischen Lösung entstehen recht beträchtliche Verluste und außerdem löst sich ein recht erheblicher Teil der p-Verbindung in der Witt-Utermannschen Lauge und wird zusammen mit der o-Verbindung ausgefällt. Diese beiden Umstände müssen natürlich bei der Berechnung des Resultates in Rücksicht gezogen werden.

Im Mittel wurden bei der Behandlung des Gemisches der Isomeren mit wäßrig alkoholischer Kalilauge gefunden:

67 % o-Körper
23 „ p- „ .

Nach den vorhergehenden Versuchen lösen sich in der Lauge rund 40 % p-Körper und 60 % bleiben ungelöst. Die bei der Trennung der Isomeren gefundene Menge p-Körper muß also auf

$$\frac{23.100}{60} = 38\ \%$$

erhöht werden. Es entstehen also bei der Nitrierung des o-Chloracetanilids

62 % o-Körper
38 „ p- „ .

1-Acetylamino-2-chlor-4-nitrobenzol.

Der Körper ist schon von F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und R. C. T. Evans[1]) durch Nitrieren von o-Chloracetanilid erhalten worden. Zur Reinigung wurde der bei der Trennung der Isomeren erhaltene p-Körper aus Methylalkohol

[1]) Ber. **33**, 3061 (1906).

umkrystallisiert. 1 g löst sich in 5 ccm siedendem Methylalkohol und krystallisiert daraus in rötlichgelben Nadeln, die bei 140—141° schmelzen.

2,795 mg gaben 0,331 ccm N bei 21° und 750 mm.
2,015 mg gaben 0,244 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_3N_2Cl$:		Gefunden:	
N	13,08	13,61	13,60 %.

1-Acetylamino-2-chlor-6-nitrobenzol.

Der Körper ist noch nicht beschrieben worden. 1 g löst sich in 3,4 ccm siedendem Methylalkohol und krystallisiert daraus in gelben Nadeln, die bei 130—132° schmelzen.

2,860 mg gaben 0,326 ccm N bei 21° und 750 mm.
3,170 mg gaben 0,358 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_3N_2Cl$:		Gefunden:	
N	13,08	13,06	12,97 %.

1-Amino-2-chlor-6-nitrobenzol.

3,5 g 1-Acetylamino-2-chlor-6 nitrobenzol wurden in 50 ccm Witt-Utermannscher Lauge gelöst und die klare Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei sich das freie Amin allmählich in feinen Nadeln abschied. Ausbeute 1,4 g, entsprechend 50 % der berechneten. Schöne gelbe Nadeln, die bei 76° schmelzen.

Nitrierung von o-Bromacetanilid.

1-Acetylamino-2-brom-6-nitrobenzol und 1-Acetylamino-2-brom-4-nitrobenzol.

Mit Salpetersäure und Eisessig.

26,75 g (125 MM.) fein gepulvertes 1-Acetylamino-2-brombenzol wurden in kleinen Mengen unter kräftigem Turbinieren in ein durch Kältemischung gekühltes Gemisch von 32,5 ccm (750 MM.) rauchender Salpetersäure (D. 1,505) und 17,5 ccm Eisessig so langsam eingetragen, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Das Reaktionsgemisch wurde nach 12 Stunden in 350 ccm Wasser gegossen, wobei ein öliger Körper ausfiel, der nach einiger Zeit erstarrte. Ausbeute 28 g.

Bei einem Trennungsversuch löste sich nur sehr wenig in der Witt-Utermannschen Lauge; es war also anscheinend

keine vollständige Nitrierung eingetreten, was durch Stickstoffbestimmungen bestätigt wurde.

2,295 mg gaben 0,157 ccm N bei 17° und 752 mm.
4,155 mg gaben 0,279 ccm N bei 18° und 754 mm.

Ber. für	$C_8H_7O_3N_2Br$:	C_8H_8ONBr:	Gefunden:	
N	10,81	6,54	7,96	7,81 %.

Bei einem weiteren Versuch wurde das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ausbeute an Nitrokörper 22 g, entsprechend 67 % der berechneten. Nach den Stickstoffbestimmungen war in diesem Falle vollständige Nitrierung eingetreten.

1,365 mg gaben 0,123 ccm N bei 18° und 751 mm.
1,545 mg gaben 0,142 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für	$C_8H_7O_3N_2Br$:	Gefunden:	
N	10,81	10,48	10,56 %.

Die Trennung der Isomeren wurde wieder wie bei den Nitroacetaniliden durchgeführt. Auf je 1 g des Gemisches wurden 8 ccm Lauge angewandt.

5 g	gaben	2,3 g = 46 %	o-Körper,	Schmp.	120°
		2,1 g = 42 „	p- „	„	65—70°
5 g	gaben	2,3 g = 46 „	o- „	„	120°
		2,2 g = 44 „	p- „	„	70°
5,6 g	gaben	2,5 g = 45 „	o- „	„	120°
		2,4 g = 43 „	p- „	„	70°

Im Mittel:
46 % o-Körper
43 „ p- „ .

Löslichkeit der beiden Nitro-o-bromacetanilide in Wasser und einem Gemisch von Wasser, Eisessig und Salpetersäure.

o-Nitro-o-bromacetanilid.

6,5 g wurden mit 45 ccm Wasser 1 Stunde geschüttelt, abgesaugt, getrocknet und gewogen. Ausbeute 5,6 g = 86 %.

6,5 g wurden wie oben mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 3,5 ccm Eisessig und 6,5 ccm Salpetersäure behandelt. Ausbeute 4,5 g = 69 %.

p-Nitro-o-bromacetanilid.

6,5 g wurden wie oben mit 45 ccm Wasser behandelt. Ausbeute 5,7 g = 88%.

6,5 g wurden wie oben mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 3,5 ccm Eisessig und 6,5 ccm Salpetersäure behandelt. Ausbeute 4,7 g = 72%.

Nach den Versuchen verteilen sich die Verluste beim Eingießen des Nitrierungsgemisches in Wasser gleichmäßig auf die beiden Isomeren.

Löslichkeit der beiden Nitro-o-bromacetanilide in verdünnt wäßrig alkoholischer Kalilauge.

o-Nitro-o-bromacetanilid.

7 g fein gepulverter und gesiebter Nitrokörper wurden in einer in Eis gebetteten Reibschale mit 55 ccm Witt-Utermannscher Lauge bei 0° angerieben, wobei vollständige Lösung mit rotbrauner Farbe eintrat, dann mit Essigsäure gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 6,3 g = 90%.

p-Nitro-o-bromacetanilid.

7 g Nitrokörper wurden wie vorher auch mit 55 ccm Lauge behandelt und vom Ungelösten abgesaugt. Das Filtrat war gelb gefärbt, beim Ansäuern fiel aber nichts aus. Der nicht gelöste Nitrokörper wurde gewaschen, getrocknet und gewogen. Ausbeute 6,3 g = 90%.

Da der Verlust von 33% beim Eingießen des Nitrierungsgemisches in Wasser sich gleichmäßig auf die beiden Isomeren verteilt, und da das gleiche bei dem Verlust bei der Trennung durch die Lauge der Fall ist, können beide bei der Berechnung unberücksichtigt bleiben. Bei der Trennung wurden gefunden

46% o-Körper
43 „ p- „ .

Von beiden Körpern gehen bei der Trennung je 10% verloren, um welchen Betrag die Werte zu erhöhen sind. Es entstehen also bei der Nitrierung von o-Bromacetanilid

52% o-Körper
48 „ p- „ .

1-Acetylamino-2-brom-4-nitrobenzol.

Der bei der Trennung erhaltene rohe Nitrokörper wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. 1 g löst sich in 6 ccm siedendem Methylalkohol und krystallisiert daraus in gelben Nadeln, die bei 128° schmelzen. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton[1]) geben den Schmp. 129° an.

1-Acetylamino-2-brom-6-nitrobenzol.

Der Körper ist noch nicht beschrieben. Der rohe Nitrokörper wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. 1 g löst sich in 4 ccm siedendem Methylalkohol und krystallisiert daraus in gelben Nadeln, die bei 190° schmelzen.

2,465 mg gaben 0,230 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_3N_2Br$:		Gefunden:
N	10,81	10,81 %.

Zur Verseifung wurden 3,5 g Acetylverbindung in 50 ccm Witt-Utermannscher Kalilauge gelöst und die Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei das Amin allmählich in schönen Nadeln ausfiel. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,5 g, entsprechend 52% der berechneten. Aus der Mutterlauge fielen nach weiteren 24 Stunden noch kleine Mengen aus. Schöne orangerote Nadeln, die bei 73° schmelzen. A. F. Hollemann[2]) gibt den Schmp. 74° an.

Nitrierung von o-Äthoxyacetanilid.

1-Acetylamino-2-äthoxy-5-nitrobenzol und 1-Acetylamino-2-äthoxy-4-nitrobenzol.

1. Mit Salpetersäure und Eisessig.

Die Nitrierung wurde mit den gleichen Mengen (250 MM., 44,75 g) o-Äthoxyacetanilid, Salpetersäure und Eisessig unter den gleichen Bedingungen wie beim Acetanilid auch durchgeführt. Ausbeute an Nitrokörper 50,0 g, entsprechend 90% der berechneten. Schmp. 142°. Aus den Stickstoffbestimmungen ergibt sich, daß ein Gemisch von Mononitrokörpern vorlag.

[1]) Ber. **33**, 3061 (1900).

[2]) Rec. **27**, 153 (1908); Chem. Zentralbl. **1908**, II, 44.

1,585 mg gaben 0,177 ccm N bei 19° und 751 mm.
1,910 mg gaben 0,213 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4N_2$:		Gefunden:	
N	12,50	12,92	12,92 %.

Bei der Behandlung des Gemisches mit Witt-Utermannscher Lauge färbte diese sich nicht; ein o-Nitro-o-äthoxyacetanilid ist also höchstwahrscheinlich nicht entstanden.

Zur Trennung der Isomeren wurde im wesentlichen das im D.R.P. 98637 (Frdl. 5, 67) beschriebene Verfahren benutzt.

20 g des Gemisches der Nitrokörper wurden mit 100 ccm 50 prozent. Schwefelsäure so lange unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten und die Farbe von Gelb nach Rotbraun umgeschlagen war, was nach 4 stündigem Erhitzen eintrat. Nach dem Erkalten wurde die mit Eis gekühlte Lösung mit Ammoniak neutralisiert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 17 g, entsprechend 95 % der berechneten.

1,520 mg gaben 0,204 ccm N bei 18° und 742 mm.
2,750 mg gaben 0,370 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:	
N	15,38	15,37	15,35 %.

Je 8 g des Gemisches der Nitroaniline wurden in 40 ccm 25 prozent. Schwefelsäure heiß gelöst und die Lösung in 80 ccm kaltes Wasser gegossen, wobei sich die p-Verbindung als gelber Niederschlag abschied, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Das Filtrat von der p-Verbindung wurde mit Ammoniak neutralisiert, der gelbe Niederschlag der m-Verbindung mit Wasser gewaschen und getrocknet.

8 g gaben	3,5 g = 44 %	m-Körper,	Schmp.	75°
	2,5 g = 31 „	p- „	„	88°
8 g gaben	3,7 g = 46 „	m- „	„	70°
	2,7 g = 34 „	p- „	„	88°
8 g gaben	3,6 g = 45 „	m- „	„	70°
	2,7 g = 34 „	p- „	„	89°

Im Mittel:
45 % m-Körper
33 „ p- „ .

Beide Stoffe waren nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein.

2 g 1-Amino-2-äthoxy-5-nitrobenzol lösten sich in 20 ccm heißem Wasser; beim Erkalten krystallisierten hellgelbe Nädelchen, die bei 70° schmolzen. Réverdin und Düring[1]) geben den Schmp. 97° an.

6 g 1-Amino-2-äthoxy-4-nitrobenzol lösten sich in 30 ccm siedendem Wasser. Braungelbe Nädelchen, die bei 90° schmolzen.

Bei der Trennung der Isomeren tritt ein recht erheblicher Verlust von 22% ein. Um zu sehen, wie sich diese 22% auf die beiden Nitrokörper verteilen, wurden die beiden reinen Stoffe in der gleichen Weise wie bei der Trennung behandelt.

1 g 1-Amino-2-äthoxy-4-nitrobenzol wurden in 5 ccm 25 prozent. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, die Lösung in 10 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit 15 ccm schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,8 g = 80%.

1 g 1-Amino-2-äthoxy-5-nitrobenzol wurden unter Erwärmen in 5 ccm 25 prozent. Schwefelsäure gelöst und die Lösung in 10 ccm Wasser gegossen. Die klare Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,7 g = 70%.

Bei der Trennung gehen rund 22% verloren, die sich nach den Löslichkeitsversuchen folgendermaßen verteilen. Es gehen verloren 20% p-Körper, so daß anstatt der gefundenen 33% in Wirklichkeit 20% mehr vorhanden waren, also rund

40% p-Körper.

Es gehen verloren 30% m-Körper, so daß anstatt der gefundenen 45% in Wirklichkeit 30% mehr vorhanden waren, also rund

60% m-Körper.

2. Mit Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Eine abgekühlte Mischung von 23 g (365 MM.) rauchender Salpetersäure (D. 1,505) und 23 g Essigsäureanhydrid wurden langsam zu einer durch Kältemischung gekühlten Lösung von 44,75 g (250 MM.) 1-Acetylamino-2-äthoxybenzol in 23 g Eisessig unter fortwährendem Rühren hinzutropfen gelassen, wobei

[1]) Ber. 32, 164 (1899).

darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 300 ccm Eiswasser gegossen, der dicke gelbe Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 56 g, entsprechend 99% der berechneten.

Zunächst wurde durch Behandlung des Gemisches mit Witt-Utermannscher Lösung festgestellt, daß höchstwahrscheinlich kein o-Nitrokörper vorhanden war. Die Trennung der Isomeren wurde dann ebenso wie bei dem vorhergehenden Versuch durchgeführt. Aus 20 g des Gemisches wurden durch Verseifung mit 100 ccm 50 prozent. Schwefelsäure 16 g Nitro-o-äthoxyanilin erhalten, was einer Ausbeute von 98% entspricht.

8 g gaben	1,8 g	= 23 %	m-Körper,	Schmp.	70°
	5,2 g	= 65 „	p- „	„	85°
8 g gaben	1,8 g	= 23 „	m- „	„	65—70°
	5,0 g	= 63 „	p- „	„	85°

Nach den bei dem vorhergehenden Versuche angestellten Löslichkeitsversuchen gehen auf 2 Teile p-Verbindung 3 Teile m-Körper verloren. Es entstehen also in diesem Falle bei der Nitrierung

31 % m-Körper
69 „ p- „ .

Nitrierung von m-Chloracetanilid.

1-Acetylamino-3-chlor-6-nitrobenzol und 1-Acetylamino-3-chlor-4-nitrobenzol.

Mit Eisessig und Salpetersäure.

Die Nitrierung des m-Chloracetanilids wurde genau so wie die des Acetanilids mit gleichen Mengen (250 MM. = 42,25 g) m-Chloracetanilid, Salpetersäure und Eisessig durchgeführt. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde in 350 ccm Wasser gegossen, wobei ein Öl ausfiel, welches auch bei längerem Stehen nicht erstarrte. Da die Nitrierung anscheinend noch nicht beendet war, wurde ein weiterer Versuch unter gleichen Bedingungen angesetzt, aber diesmal 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei ein dicker, rötlichgelber Niederschlag ausfiel, der abgesaugt, mit Wasser

nachgewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 50 g entsprechend 95 % der berechneten.

Die Trennung der Isomeren wurde in diesem Falle wieder mit Witt-Utermannscher Lauge durchgeführt. Bemerkenswert war, daß diesmal der Farbenunterschied beim Ausziehen des Gemisches mit der Lauge nicht so deutlich war wie sonst. Die Farbe des Filtrats war zunächst nicht rotbraun, sondern orangerot und schlug dann in Gelb um, was nicht besonders scharf zu sehen war. Um nachzuweisen, daß die Trennung beendet war, wurde deshalb so verfahren, daß mit dem Auswaschen aufgehört wurde, wenn aus einigen Tropfen Filtrat auf Zusatz von Essigsäure kein Niederschlag mehr ausfiel. Die o-Verbindung löste sich verhältnismäßig schwer in der Lauge; zum Herauslösen waren auf 1 g des Gemisches 26 ccm Lauge erforderlich.

5 g gaben	2,2 g	= 44 %	o-Körper,	Schmp.	112°
	1,8 g	= 36 „	p- „	„	90°
10 g gaben	4,6 g	= 46 „	o- „	„	112°
	3,1 g	= 31 „	p- „	„	100°
10 g gaben	4,3 g	= 43 „	o- „	„	115°
	3,5 g	= 35 „	p- „	„	100°
7,5 g gaben	3,3 g	= 44 „	o- „	„	114°
	2,7 g	= 36 „	p- „	„	100°

Im Mittel:
44 % o-Körper
35 „ p- „

Die o-Verbindung zeigt von vornherein annähernd den von F. Beilstein und A. Kurbatow[1]) für 1-Acetylamino-3-chlor-6-nitrobenzol angegebenen Schmelzpunkt von 115°. Der rohe o-Körper wurde aus Wasser umkrystallisiert; 1 g löst sich in 45 ccm siedendem Wasser und krystallisiert daraus in gelben Nädelchen, die bei 115° schmelzen.

Die p-Verbindung zeigt einen viel zu niedrigen Schmelzpunkt; Beilstein und Kurbatow geben den Schmp. 141 bis 142° für 1-Acetylamino-3-chlor-4-nitrobenzol an. Zur Reinigung wurde die rohe p-Verbindung aus Benzol umkrystallisiert; 1 g löste sich in 7 ccm siedendem Benzol und krystallisierte daraus in braungelben Nädelchen, die bei 142° schmolzen.

---

[1]) Ann. chem. 182, 105 (1876).

Bei der Trennung des Gemisches gehen rund 20 % verloren. Um zu sehen, wie sich diese 20 % auf die beiden Nitrokörper verteilen, wurde ein Gemisch der beiden in ungefähr der Zusammensetzung, wie es sich bei der Trennung ergeben hatte, hergestellt und dieses der Behandlung mit Lauge unterworfen.

4,6 g 1-Acetylamino-3-chlor-6-nitrobenzol und 3,1 g 1-Acetylamino-3-chlor-4-nitrobenzol wurden miteinander fein gepulvert und das Gemisch 5 Minuten in einer in Eis gebetteten Reibschale mit auf 0° abgekühlter Witt-Utermannscher Lauge behandelt, dann auf der Kühlnutsche abgesaugt und so lange mit der Lauge nachgewaschen, bis sich nichts mehr herauslöste; hierzu waren 200 ccm Lauge erforderlich. Aus dem Filtrat wurde durch Ansäuern mit Essigsäure die o-Verbindung ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden wieder gewonnen:

3,7 g = 80 % o-Körper, Schmp. 115°
2,7 g = 87 „ p- „ „ 143°.

Bei einem zweiten Versuch wurden aus einem Gemisch von 3 g o-Körper und 2 g p-Körper, welche mit 130 ccm Lauge behandelt wurden:

2,4 g = 80 % o-Körper
1,7 g = 84 „ p- „

wiedergewonnen.

Da die Ausbeute bei der Nitrierung 95 % der berechneten beträgt, kann dieser kleine Verlust bei der Berechnung der wahren Ausbeute vernachlässigt werden, unter der Annahme, daß wie bei den früheren Versuchen auch, sich der Verlust gleichmäßig auf die beiden Isomeren verteilt. Bei der Trennung mit Lauge entsteht ein Verlust von rund 20 %, der sich nach den angestellten Versuchen derart auf die beiden Körper verteilt, daß etwa 20 % der o-Verbindung und 15 % der p-Verbindung verloren gehen. Die gefundenen Zahlen müssen also um diese Beträge erhöht werden. Es entstehen also bei der Nitrierung von m-Chloracetanilid:

58 % o-Körper
42 „ p- „

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über die Witt-Utermannsche Methode zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid;

von

Hartwig Franzen und **Fritz Helwert.**

(Eingegangen am 26. März 1921.)

Zur Trennung der bei der Nitrierung von aromatischen Aminen entstehenden isomeren Nitrokörper werden verschiedene Methoden benutzt. Es gelingt verhältnismäßig leicht, durch Krystallisation die schwer löslichen p-Nitrokörper in reinem Zustande zu erhalten, während zur Abtrennung der m-Nitrokörper vielfach ihre Eigenschaft, stärker basisch zu sein als die anderen, benutzt wird. Die o-Nitroaniline der Benzolreihe sind meistens mit Wasserdämpfen flüchtig und lassen sich daher mit Hilfe dieser Eigenschaft rein gewinnen. Die erwähnten Trennungsmethoden sind jedoch mit recht erheblichen Verlusten verknüpft; namentlich die so vielfach angewandte Wasserdampfdestillation zur Gewinnung der o-Nitroaniline ist ein Verfahren, welches sehr lange Zeit in Anspruch nimmt und die Bewältigung großer Flüssigkeitsmengen erfordert, da die Flüchtigkeit der o-Nitroaniline nicht besonders groß ist. Nun ist von Otto N. Witt und Alfred Utermann[1]) ein Verfahren zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid angegeben worden, welches darauf beruht, daß der erste Körper in einem auf 0° abgekühlten Gemisch von 1 Vol. 50prozent. Kalilauge, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol löslich ist, der zweite nicht. Durch Filtration läßt sich das p-Nitroacetanilid

[1]) Ber. 39, 3903 (1906).

gewinnen, und aus dem Filtrat krystallisiert nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur reines o-Nitroanilin aus. Von erheblicher präparativer Bedeutung wäre es, wenn sich diese Methode allgemein zur Abtrennung der o-Nitroacetanilide von den m- und p-Verbindungen benutzen ließe.

Wie sich aus der vorhergehenden Abhandlung ergibt, lassen sich eine ganze Reihe von o- und p-nitrierten Acetaniliden auf diesem Wege voneinander trennen. Um uns weiter über die Anwendbarkeit der Methode zu unterrichten, haben wir eine Reihe von nitrierten Acetaniliden und Acetnaphtaliden auf ihr Verhalten gegen Witt-Utermannsche Lauge geprüft.

Wie die Versuche und auch die der vorhergehenden Abhandlung zeigen, lösen sich alle untersuchten o-Nitroacetanilide und auch die o-nitrierten Acetnaphtalide in der Witt-Utermannschen Lauge, aber mit recht verschiedener Leichtigkeit. Es löst sich 1,0 g

1-Acetylamino-2-nitrobenzol	. . . .	in	20	ccm	Lauge
„	-2-methyl-6-nitrobenzol	.	„	40	„	„
„	-4-methyl-2- „	.	„	83	„	„
„	-2-chlor-6- „	.	„	6	„	„
„	-2-brom-6- „	.	„	8	„	„
„	-2-nitronaphtalin	. . .	„	150	„	„
2- „	-1- „	. . .	„	52	„	„

Aus den rotbraunen Lösungen lassen sich die Acetylverbindungen durch vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure in guter Ausbeute wiedergewinnen. Bei den Zahlen fällt auf, daß die beiden Halogennitroacetanilide sich viel leichter als die anderen in der Lauge lösen; es hat also den Anschein, als ob die saure Natur der Acetylamino-o-nitrokörper durch Chlor und Brom verstärkt wird.

In zwei Fällen wurde auch noch untersucht, ob in der Witt-Utermannschen Lauge ein Ersatz der Kalilauge durch Natronlauge möglich ist; das ist in der Tat der Fall. Durch Ammoniak läßt sich die Kalilauge jedoch nicht ersetzen.

Die untersuchten m-Nitroacetanilide, 1-Acetylamino-3-nitrobenzol, 1-Acetylamino-2-methyl-5-nitrobenzol, 1-Acetylamino-4-methyl-3-nitrobenzol sind in der gleichen Menge Lauge, in welcher sich die entsprechenden o-Körper lösen, praktisch

unlöslich. Dasselbe gilt auch, wie aus der vorhergehenden Mitteilung folgt, für das 1-Acetylamino-2-äthoxy-5-nitrobenzol.

Das gleiche gilt nicht immer von den p-Nitroacetaniliden. Praktisch unlöslich sind 1-Acetylamino-4-nitrobenzol und 1-Acetylamino-2-methyl-4-nitrobenzol und ferner, wie aus der vorhergehenden Abhandlung folgt, auch 1-Acetylamino-2-brom-4-nitrobenzol und 1-Acetylamino-2-äthoxy-4-nitrobenzol. Dagegen ist 1-Acetylamino-2-chlor-4-nitrobenzol, wie die vorhergehende Abhandlung zeigt, recht beträchtlich in der Lauge löslich; 1,0 g löst sich in 15 ccm Lauge und fällt beim Ansäuern annähernd quantitativ wieder aus. Jedoch stört dieses Verhalten bei der präparativen Darstellung der o-Verbindung wenig, da sie durch einmaliges Umkrystallisieren des aus der Lauge ausfallenden Gemisches dennoch rein erhalten werden kann. Auch 1-Acetylamino-4-nitronaphtalin ist in der Lauge recht beträchtlich löslich; 1,0 g löst sich in 312 ccm Lauge und fällt beim Ansäuern quantitativ aus. Versucht man, ein Gemisch von 1-Acetylamino-2-nitronaphtalin und des eben erwähnten Körpers, wie es bei der Nitrierung von 1-Acetylaminonaphtalin erhalten wird, mit der Witt-Utermannschen Lauge zu trennen, so fällt beim Ansäuern des Filtrats ein Gemisch beider aus, welches sich aber in diesem Falle durch Umkrystallisieren nicht reinigen läßt. Auch ist hier die Löslichkeit der beiden Nitroacetnaphtalide schon etwas zu gering, um für präparative Zwecke ausgenutzt werden zu können.

Stehen die Nitrogruppen in den Acetnaphtaliden in anderer als in o- oder p-Stellung zum Acetylamino, so sind die Nitroacetnaphtalide praktisch unlöslich in der Lauge, wenigstens trifft das für die bei der Nitrierung des 2-Acetnaphtalids neben dem 1-Nitro-2-acetylaminonaphtalin entstehenden Körper, im wesentlichen 2-Acetylamino-8-nitronaphtalin, zu, so daß sich in diesem Falle eine bequeme Trennung des o-Nitrokörpers von den anderen durchführen läßt.

Aus den Versuchen läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit das Folgende über die Anwendungsmöglichkeit der Witt-Utermannschen Trennungsmethode entnehmen:

Allgemein werden sich m-Nitroacetanilide von o-Nitroacetaniliden trennen lassen, ein Fall, der aber praktisch seltener in Betracht kommt. In den meisten

Fällen werden sich auch p-Nitroacetanilide von den o-Körpern trennen lassen, jedoch sind Ausnahmen bei den halogenierten o-Nitroacetaniliden zu erwarten. In der Naphtalinreihe werden sich 2- und 4-Nitroacetnaphtalide kaum trennen lassen, jedoch 2-Acetylamino-1-nitronaphtaline von den anderen 2-Acetylaminonitronaphtalinen. Möglich ist, daß auch noch dadurch eine Beschränkung der Brauchbarkeit der Methode eintreten wird, daß einige o-Nitroacetylaminoverbindungen in der Lauge zu schwer löslich sind.

Wenn die Methode auch nicht ganz allgemein anwendbar ist, so läßt sie sich doch sicher in sehr vielen Fällen mit Vorteil benutzen, da sie viel rascher zum Ziele führt als die bisher üblichen und bessere Ausbeuten liefert. Unter gewissen Voraussetzungen läßt sie sich, wie die vorhergehende Abhandlung zeigt, auch zur quantitativen Bestimmung der Isomeren in einem Gemisch verwenden.

o-Nitroacetanilid.

5,0 g fein gepulvertes und gesiebtes o-Nitroacetanilid wurden in einer in Eis gebetteten Reibschale unter fortwährendem Rühren mit dem Pistill langsam so lange mit der auf 0° abgekühlten Witt-Utermannschen Lauge versetzt, bis eben vollständige Lösung eingetreten war; hierzu waren 100 ccm erforderlich.

1,0 g löst sich in 20 ccm Lauge.

m-Nitroacetanilid.

5,0 g m-Nitroacetanilid wurden in gleicher Weise wie vorher mit der gleichen Menge Lauge behandelt, dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4,85 g, entsprechend 97 %.

p-Nitroacetanilid.

5,0 g p-Nitroacetanilid wurden in gleicher Weise wie die m-Verbindung behandelt. Ausbeute 4,7 g = 94 %. Das Filtrat war gelb gefärbt; auf Zusatz von verdünnter Essigsäure entstand kein Niederschlag.

1-Acetylamino-2-methyl-6-nitrobenzol.

2,0 g wurden wie weiter oben mit der Lauge behandelt; zur völligen Lösung waren 80 ccm erforderlich.

1,0 g löst sich in 40 ccm Lauge.

1-Acetylamino-5-nitro-2-methylbenzol.

2,0 g wurden wie vorher mit 80 ccm der Lauge behandelt, dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,75 g = 87,5 %. Das gelbe Filtrat gab beim Ansäuern einen ganz geringfügigen Niederschlag.

1-Acetylamino-4-nitro-2-methylbenzol.

2,0 g wurden wie vorher mit der Lauge behandelt. Ausbeute 1,85 g = 92,5 %. Das gelbe Filtrat gab beim Ansäuern einen ganz geringfügigen Niederschlag.

1-Acetylamino-4-methyl-2-nitrobenzol.

2,0 g wurden wie vorher auch mit der Lauge behandelt; zur vollständigen Lösung waren 165 ccm erforderlich.

1,0 g löst sich in 83 ccm Lauge.

1-Acetylamino-4-methyl-3-nitrobenzol.

1,0 g wurde wie vorher auch mit 165 ccm der Lauge behandelt, dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,9 g = 95 %. Das gelbe Filtrat gab beim Ansäuern keinen Niederschlag.

2-Acetylamino-1-nitronaphtalin.

5,0 g wurden wie vorher mit der Lauge behandelt; zur vollständigen Lösung waren 260 ccm Lauge erforderlich.

1,0 g löst sich in 52 ccm Lauge.

1-Acetylamino-2-nitronaphtalin.

2,0 g wurden wie vorher mit der Lauge behandelt; zur vollständigen Lösung waren 300 ccm Lauge erforderlich.

1,0 g löst sich in 150 ccm Lauge.

1-Acetylamino-4-nitronaphtalin.

2,0 g wurden mit 300 ccm der Lauge angerieben, dann auf einer Kühlnutsche abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Das gelbe Filtrat wurde mit Essigsäure angesäuert, wobei ein recht beträchtlicher Niederschlag ausfiel, der abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet wurde.

Ungelöst blieben . . . . . 1,2 g, Schmp. 190°
Aus dem Filtrat wiedergewonnen . 0,8 g, „ 190°

1,0 g löst sich in 312 ccm Lauge.

An zwei Beispielen wurde auch noch untersucht, ob sich in der Witt-Utermannschen Lauge die Kalilauge durch Natronlauge ersetzen läßt.

o-Nitroacetanilid.

2,0 g wurden wie früher auch mit Lauge behandelt; zur vollständigen Lösung waren 40 ccm erforderlich.

1,0 g löst sich in 20 ccm Lauge.

1-Acetylamino-2-methyl-6-nitrobenzol.

2,0 g wurden wie früher auch mit der Lauge behandelt; zur vollständigen Lösung waren 160 ccm erforderlich.

1,0 g lösen sich in 80 ccm Lauge.

Weiter wurde versucht, ob sich die Alkalien durch Ammoniak ersetzen lassen.

o-Nitroacetanilid.

2,0 g wurden in der gleichen Weise wie früher auch mit 150 ccm Witt-Utermannscher Lauge, in welcher das Kali durch Ammoniak ersetzt war, behandelt, ohne daß Lösung eintrat.

2-Acetylamino-1-nitronaphtalin.

90 g fein gepulvertes 2-Acetylaminonaphtalin werden in 120 ccm Eisessig aufgeschlämmt und unter Kühlen mit Eis und Rühren so rasch 70 g Salpetersäure (D. 1,4) hinzufließen gelassen, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Die braungelbe Lösung erstarrt bald zu einem dicken Krystallbrei,

der nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, mit 50 prozent. Essigsäure nachgewaschen und getrocknet wird. Ausbeute 100 g Nitrokörper entsprechend 89 % der berechneten.

150 g des fein gepulverten und gesiebten Gemisches der Nitrokörper werden mit 6 Liter auf 0° abgekühlter Witt-Utermannscher Lauge übergossen, $^1/_4$ Stunde unter Kühlen mit Eiswasser geschüttelt, das Ungelöste abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das rotbraune Filtrat wird mit Essigsäure schwach angesäuert, der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 66 g entsprechend 44 %. Schmp. 119—120°, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol auf 123,5° steigt.

Über die Einwirkung von alkalisiertem Wasserstoffsuperoxyd auf Silberlösung und das Verhalten von Silber zu verdünnter Schwefelsäure;

von

E. Salkowski.

[Aus der chemischen Abteilung des Pathologischen Instituts der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. April 1921.)

Bei Fortsetzung meiner Versuche, die der Mitteilung: „Über das Verhalten einiger Metalle zu wasserstoffsuperoxydhaltigen Säuren“[1]) zugrunde liegen, erschien es mir wünschenswert, das zur Entfernung des überschüssigen H_2O_2 zunächst gebrauchte Platinschwarz durch einen billigeren katalystisch wirkenden Körper zu ersetzen, da beim Sammeln des gebrauchten Platins zwecks erneuter Benutzung, Auswaschen usw. unvermeidlich erhebliche Verluste entstehen. Es kam hier in erster Linie Silber in feiner Verteilung in Betracht. Zur Darstellung desselben aus Silbernitrat schien mir die Anwendung von alkalisiertem H_2O_2 am besten geeignet, um so mehr, als Vanino und Seemann[2]) vor längerer Zeit diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Silbers empfohlen haben. Die genannten Autoren sagen zwar nicht direkt, daß sich bei dieser Reaktion metallisches bzw. elementares Silber ausscheidet, aus dem Zusammenhang geht aber wohl unzweifelhaft hervor, daß sie dieser Ansicht sind, außerdem wird ja allgemein ange-

[1]) Chem.-Ztg. 1916, Nr. 4.

[2]) Ber. 32, 1971 (1899). Die Angaben der genannten Autoren haben wenig Beachtung gefunden; vielleicht, weil sie nur 4 Zeilen umfassen und nur eine Kontrollanalyse angeführt ist. In dem viel benutzten Lehrbuch der analytischen Chemie von Treadwell sind sie, soviel ich sehen kann, weder im qualitativen Teil (12. Auflage), noch im quantitativen (5. Auflage) erwähnt.

nommen, daß Wasserstoffsuperoxyd Silberoxyd in metallisches Silber überführt.[1])

Es könnte befremdlich erscheinen, daß ich gerade in dieser Zeit über Silberverbindungen gearbeitet habe. Tatsächlich stammt aber die Arbeit im wesentlichen aus dem Jahre 1915, ich hatte bei derselben auch nicht allein das angegebene Ziel im Auge, sondern auch biologische Zwecke, in deren Interesse ich mich durch eigene Versuche mit den Eigenschaften des Silbers möglichst eingehend bekannt machen wollte. Es handelt sich um die damals wenig beachtete und noch nicht aufgeklärte sogenannte oligodynamische Wirkung des Silbers auf Bakterien, die inzwischen, namentlich durch die Arbeiten von Doerr[2]) volle Aufklärung gefunden hat und zwar durch Zurückführung dieser Wirkung auf Silberoxyd oder -suboxyd. Ich gedenke auf diesen Punkt noch einmal zurückzukommen.

Es zeigte sich nun bald, daß die Sachlage bezüglich der Darstellung des Silbers doch nicht so einfach ist, wie man wohl allgemein annimmt. Setzt man zu etwa 10 ccm Wasser nur einige Tropfen 3 prozent. Wasserstoffsuperoxyd, etwas Kali- oder Natronlauge, alsdann Silbernitratlösung (ca. 3 prozent.), so entsteht ein schwarzer Niederschlag, nimmt man mehr H_2O_2, so erscheint der Niederschlag von mehr grauer Farbe und schließlich besteht er augenscheinlich aus elementarem Silber. Handelt es sich nun dabei um zufällige Farbenunterschiede oder haben die beiden Niederschläge eine verschiedene Zusammensetzung? — Zur Untersuchung dieser Frage wurde wiederholt folgendermaßen verfahren.

500 ccm Wasserstoffsuperoxyd von 0,323—1,2 % Gehalt wurde in einem geräumigen Gefäß mit 25 ccm 30 prozent. Natronlauge[3]) versetzt und in die durch Umschwenken in Bewegung gehaltene Flüssigkeit 125—150 ccm 3 prozent. Silber-

[1]) Diese Überführung ist übrigens, soviel ich davon gesehen habe, niemals vollständig.

[2]) R. Doerr, Zur Oligodynamie des Silbers. II. Biochem. Ztschr. 107, 207 (1920).

[3]) Jedesmal aus Natriumhydroxyd aus Natrium frisch dargestellt. Um die Beimischung von Natriumcarbonat zu vermeiden, wurden die zur Herstellung der Lauge verwendeten Stücke Natriumhydrat stets sorgfältig abgeschabt und nur solche Stücke verwendet, bei denen dies restlos tunlich erschien.

nitratlösung eingegossen. Unter starkem Aufschäumen entsteht ein im ersten Augenblick grau erscheinender, schnell schwarz werdender Niederschlag, der zum Absetzen bis zum nächsten Tage stehen gelassen, einigemal durch Dekantieren, dann auf gehärtetem Filter ausgewaschen wurde. Das Filtrat ist, entsprechend den Angaben von Vanino und Seemann, frei von Silber und auch frei von H_2O_2. Das Auswaschen wurde so lange fortgesetzt, bis in dem Waschwasser mit Diphenylamin enthaltender Schwefelsäure auch nicht die geringste Spur von Nitrat mehr nachweisbar war. In einigen Fällen ist auch nur durch Dekantieren gewaschen, um jede etwa noch mögliche Beimischung von Papierfasern auszuschließen. Man kann das Trocknen des Niederschlags durch Anwendung von absolutem Alkohol und Äther beschleunigen.

Behandelt man nun den so dargestellten Niederschlag in feuchtem Zustand mit Ammoniak, so löst er sich zum Teil auf. Übergießt man ihn mit Salzsäure, so wandelt er sich in ein Gemisch von Chlorsilber und metallischem Silber um. Es schien danach wahrscheinlich, daß er aus einem Gemisch von Silber und Silberoxyd besteht, welches der reduzierenden Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds entgangen war. Indessen sprach dagegen die Farbe des Niederschlags. Silberoxyd sieht bräunlich oder bräunlichgrau aus, mit einem Stich ins Rötliche, dagegen konnte die schwarze Farbe recht wohl von Silbersuperoxyd herrühren. In dieser Richtung bewegten sich nun die weiteren Versuche. Wenn diese Annahme richtig war, so war zu erwarten, daß der schwarze Niederschlag beim Erhitzen Ozon abgeben werde. Das war in der Tat der Fall, wie sich beim Erhitzen von Proben des trocknen Niederschlags durch die intensive Bläuung von Jodkaliumkleisterpapier und Bräunung von Filtrierpapierstreifen zeigte, die mit einer alkalischen Lösung von m-Phenylendiamin getränkt waren. Zu meiner Überraschung verhält sich aber zur Kontrolle dargestelltes Silberoxyd beim Erhitzen ebenso. Am ehesten brauchbar zur Unterscheidung erschien mir das Verhalten zu Bleisulfid. Ein mehrfach zusammengefalteter Streifen Filtrierpapier wurde in eine Lösung von bas. Bleiacetat getaucht, dann nach leichtem Abdrücken über die Mündung einer Flasche mit Schwefelammonium gehalten. Das nunmehr braun-

schwarz gewordene Papier wurde in das die Silberverbindung enthaltende Reagensglas eingeführt, dieses mit einem Kork locker verschlossen und erhitzt. Das Papier entfärbte sich von unten her sukzessiv unter Oxydation des Bleisulfids zu Sulfat. Bei vielfachen Proben hatte ich den Eindruck, daß die Entfärbung beim Erhitzen des fraglichen Niederschlags schneller und ausgedehnter erfolgte, als beim Erhitzen einer gleichen Quantität Silberoxyd. Dabei kommt noch in Betracht, daß der fragliche Niederschlag eine mehr oder weniger große Quantität elementares Silber enthielt — wie sich später zeigte, bis zu 60 % — das für die Reaktion nicht in Betracht kommt. Volle Sicherheit ergab indessen diese Probe auch nicht.

Unter diesen Umständen konnte die Frage nur durch eine quantitative Bestimmung des Sauerstoffgehaltes entschieden werden. Dieser gleichzusetzen war der Gewichtsverlust beim Glühen unter der Voraussetzung, daß andere Ursachen eines Gewichtsverlustes, d. h. also Wasser und Kohlensäure auszuschließen waren. Bezüglich der Ausschließung der CO_2 verweise ich auf das oben bei der Darstellung Gesagte. Besondere Sorgfalt erforderte die Entfernung des hygroskopischen Wassers, denn damit steht und fällt das Verfahren. Durch Liegenlassen im Exsiccator gelang dies nicht: stets bildete sich beim Erhitzen nicht zu kleiner Mengen in einem vorher erhitzten, dann erkalteten Reagensglas ein Hauch von Wasser oberhalb der Substanz. Es war also nötig, den Niederschlag bei erhöhter Temperatur zu trocknen und ihn dann zu glühen. Da erhob sich die Vorfrage, wie hoch und wie lange kann man Silbersuperoxyd[1]) trocknen, ohne daß es Sauerstoff abgibt? — Die Versuche hierüber an 3 Proben ergaben folgendes: Das Ag_2O_2 gab, wenn es vorher 4 Stunden bei 107—110° erhitzt war, den richtigen Gewichtsverlust, nämlich 12,84—12,73—13,02 % (berechnet 12,90 %), dagegen zu wenig, nämlich 10,12 %, wenn es vorher 2 Stunden auf 130° erhitzt war, diese Temperatur ist also zu vermeiden, weil bei derselben Ag_2O_2 schon Sauerstoff abgibt.

[1]) Käufliches, da mir keine Einrichtungen zur Selbstdarstellung zur Verfügung standen. Es war auffallenderweise mit Silbersulfat verunreinigt, von dem es durch eingehende Behandlung mit heißem Wasser befreit wurde.

Es handelte sich nun zunächst um Ermittlung des Gehaltes der einzelnen Präparate an elementarem Silber, da nur, wenn dieser bekannt war, irgendwelche Schlüsse aus dem Gewichtsverlust gemacht werden konnten. Die Feststellung des Silbergehaltes erschien mir am einfachsten durch Ammoniak erreichbar, es zeigte sich aber bald, daß sich trockenes Silberoxyd, im Gegensatz zu frisch gefälltem, auch beim Erhitzen nur unvollständig löst; es bildeten sich außerdem auf der Oberfläche der siedenden Lösung Ausscheidungen, die nicht wieder in Lösung zu bringen sind, diese lassen sich allerdings dadurch vermeiden, daß man die Erhitzung in einem sehr langen und entsprechend weiten Reagensglas vornimmt, es ist aber nicht möglich, das Ungelöste aus diesem ohne Verlust auf das Filter zu bringen. Außerdem ist das Verfahren nicht unbedenklich wegen der Bildung von Bertholletschem Knallsilber, von dem ich früher einmal[1]), während es sich noch in der Reaktionsflüssigkeit befand und ruhig dastand, 2 Explosionen erlebt habe, die zur Zertrümmerung der betreffenden Gläser führten.

Befriedigende Resultate wurden beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (100 g aufgefüllt zu 1 Liter) im Becherglas auf dem Drahtnetz erhalten, wenn man ab und zu schüttelte, um eine möglichst innige Berührung mit der Schwefelsäure herbeizuführen. An die Anwendung der Schwefelsäure hatte ich bei der geringen Löslichkeit des Silbersulfats zunächst nicht gedacht. In der Tat muß man sie in Betracht ziehen. Um in dieser Beziehung sicher zu sein, wurde, sobald die Einwirkung vollendet schien, 80 ccm heißes Wasser hinzugesetzt und wieder erhitzt. Man darf auch die Lösung nicht zu weit einkochen, da sich sonst Silbersulfat ausscheidet, das, einmal ausgeschieden, sehr schwer oder überhaupt nicht mehr wieder vollständig in Lösung geht. Es kamen jedesmal 50 ccm der verdünnten Schwefelsäure in Anwendung, die Erhitzung dauerte 10—12 Minuten von beginnendem Sieden mit kleiner Flamme an gerechnet.

Was nun die Löslichkeit des Silberoxyds in der verdünnten Schwefelsäure betrifft, so blieb beim Erhitzen von bei

[1]) Ber. 15, 1739 (1882).

etwa 110° getrocknetem Silberoxyd damit stets ein geringer Rückstand, der nach einigen hierüber angestellten Versuchen geglüht, etwa 1 % der angewendeten Quantität und darunter betrug. Es sind augenscheinlich besondere, hier nicht eingehaltene Kautelen erforderlich, um diese Reduktion durch Lichteinfluß ganz zu verhindern.[1])

Die zweite Grundlage des Verfahrens ist natürlich die Unlöslichkeit von Silber in der verdünnten Schwefelsäure. Zu den Versuchen hierüber dienten naturgemäß zunächst Präparate, die durch Wasserstoffsuperoxyd nachweislich oxydfrei erhalten waren.[2]) Das bei 120—130° getrocknete Silber wurde in einem Porzellantiegel von bekanntem Gewicht eingewogen, aus diesem in ein Becherglas geschüttet und in der angegebenen Weise mit der verdünnten Schwefelsäure erhitzt, dann auf einem aschefreien Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und in demselben Tiegel verbrannt. Beim Einschütten in das Becherglas können einige Stäubchen im Tiegel hängen bleiben, die der Einwirkung der Schwefelsäure entgehen, dieser Umstand kann aber als bedeutungslos angesehen werden, da es sich um kaum wägbare Mengen handelt.

0,3648 g verloren 0,0015 g = 0,41 %
0,504 g „ 0,0025 g = 0,62 „ .

Die Beweiskraft dieser Versuche hängt natürlich davon ab, daß es möglich ist, alles ungelöste Silber ohne Verlust auf das Filter zu bringen. Das ist allerdings nicht ganz leicht, gelingt aber doch, wenn auch nicht ausnahmslos (sogar ohne Anwendung des Gummiwischers, die im Gegenteil zu Verlusten führen kann), wenn man ein möglichst intaktes, am besten noch nicht gebrauchtes Bechergläschen verwendet. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Becherglas stets mit einer starken Lupe auf etwa hängengebliebenes Silber untersucht.

[1]) Im Laufe der Zeit kann diese Reduktion eine erhebliche Höhe erreichen. So hinterließen 0,641 g eines Präparates von Silberoxyd, das schätzungsweise etwa 10—15 Jahre in einem Schrank in einem gewöhnlichen Präparatenglase, also ohne besondere Kautelen aufbewahrt worden war, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure 0,0956 = 14,91 % elementares Silber. Außerdem hatte es beträchtlich Kohlensäure angezogen, z. T. mag diese auch von vornherein darin enthalten gewesen sein.

[2]) Siehe hierüber weiter unten.

Das kam ein oder das andere Mal vor, der Versuch mußte dann gestrichen werden.

Stets wurde das Filtrat + erstem Waschwasser auf Ag-Gehalt untersucht: bei Zusatz eines Tröpfchens Salzsäure zu einer Probe des Filtrats entstand eine Trübung, die bei weiterem Zusatz verschwand. Beim Einleiten von H_2S färbte sich das Filtrat erst gelb, dann bräunlich und setzte bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad schwärzliche Flöckchen von Schwefelsilber ab. Danach gleichen sich die durch die nicht völlige Löslichkeit des Ag_2O in der verdünnten Schwefelsäure und die nicht völlige Unlöslichkeit des Silbers in Schwefelsäure von derselben Konzentration verursachten Fehler ziemlich aus.

Dieser Befund gilt natürlich nur für die spezielle Form des Silbers und darf nicht verallgemeinert werden, indessen verhielt sich aus Chlorsilber und K_2CO_3 (und etwas KNO_3 zur Zerstörung organischer Substanz) erhaltenes Silber, das ein etwas gröberes Pulver darstellt, ganz ebenso:

0,5723 g	verloren	0,0031 g	= 0,54 %
0,5285 g	„	0,0021 g	= 0,40 „
0,3663 g	„	0,0015 g	= 0,41 „ .

Etwas anders sind aber die Verluste bei Anwendung von solchem Silber, das vorher schon einmal mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, dann ausgewaschen und bei 130° getrocknet war. Bei solchem Silber ergab sich:

0,528 g	verloren	0,0011 g	= 0,21 %[1])
0,5782 g	„	0,001 g	= 0,17 „
0,5054 g	„	0,0004 g	= 0,08 „ .

Praktisch kommt demnach die Löslichkeit des Silbers jedenfalls nicht in Betracht und man könnte wohl geneigt sein, die Löslichkeit des nicht vorher durch Säure gereinigten Silbers einer oberflächlichen Schicht von Silberoxyd oder -suboxyd zuzuschreiben; indessen ist dagegen folgender Versuch geltend zu machen. Als eine größere Quantität — ca. 8 g — Silber (aus Chlorsilber, Spuren davon einschließend) wiederholt

[1]) Die beiden ersten Präparate sind aus Chlorsilber dargestellt, das dritte war ein käufliches (Kahlbaum). Die erste Schwefelsäurebehandlung ergab bei diesem einen Verlust von 0,88 %; (0,5106 g verloren 0,0045 g) die Lösung enthielt Kupfer.

je 2 Stunden am Rückflußkühler mit der verdünnten Schwefelsäure gekocht wurden, enthielten die Filtrate immer wieder Silber.

Dies zeigte auch ein weiterer Versuch mit Silber in Pulverform von Kahlbaum.

5 g desselben wurden 2 Stunden am Rückflußkühler mit 200 ccm 10 prozent. Schwefelsäure gekocht. Die abgegossene und filtrierte Lösung enthielt etwas Kupfer und Spuren von Silber. Das im Kolben zurückgebliebene Silber wurde gut abgespült und aufs neue mit der verdünnten Schwefelsäure erhitzt. So wurde auch in den folgenden Versuchen verfahren, das Filtrat aus der zweiten Kochung gab mit Salzsäure bei vorsichtigem Zusatz eine Trübung, die bei Mehrzusatz sich wieder aufhellte. In den nun folgenden Versuchen wurden die Filtrate auf ein Vol. von etwa 70 ccm eingedampft, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, am nächsten Tage filtriert. Es wurde in drei Versuchen Chlorsilber erhalten: 0,0038—0,0045—0,0045 g.[1])

In den zuletzt angeführten Versuchen suchte ich zu ermitteln, wo der zur Lösung des Silbers notwendige Sauerstoff herkäme. Es kam nur der Sauerstoffgehalt des destillierten Wassers in Betracht — er ist durch eine Lösung von Indigweiß wohl stets nachweisbar — oder die Reduktion der Schwefelsäure.

Die Versuchsanordnung zur Klärung der Frage war folgende. Das Silber wurde zuerst nach sorgfältigem Abspülen von dem vorhergehenden Versuch 2 Stunden am Rückflußkühler mit 189 ccm Wasser gekocht, gegen Ende des Erhitzens oder unmittelbar nach Löschen der Flamme, mit dem oberen Ende des Kühlers ein Will-Varrentrappschen Absorptionsapparat luftdicht verbunden, der mit Indigweißlösung teilweise gefüllt war, so daß die Luft beim Erkalten diese Lösung passieren mußte. Am nächsten Tage wurde der Apparat, dessen Inhalt nur eine geringe Bläuung zeigte, abgenommen und ohne Verzögerung in den Kühler 11 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingegossen, nunmehr ein Absorptionsapparat vorgelegt, der ein wenig Wasser enthielt, aufs neue

[1]) Bei der Geringfügigkeit der Quantität des Chlorsilbers war es nicht möglich, es vom Filter zu trennen. Das Filter mußte direkt verascht werden, die Zahlen sind daher wohl etwas zu niedrig.

2—2½ Stunden gekocht: etwa gebildete schweflige Säure mußte sich nun in dem Absorptionsapparat vorfinden.

Der Erfolg war ein negativer: die Auflösung des Silbers erfolgte, wie die oben mitgeteilten Zahlen zeigen, auch in dem sauerstofffreien bzw. minimal sauerstoffhaltigen Medium und in dem Wasser des Absorptionsapparat ließ sich keine schweflige Säure nachweisen, wenigstens nicht sicher: die Quantität derselben lag also wohl noch unter den Grenzen der Nachweisbarkeit. Eine Beteiligung des Sauerstoffs der Luft erscheint wohl ausgeschlossen.

Das Vorgehen bei der Untersuchung des in Rede stehenden Niederschlages war nun folgendes. Zur Bestimmung des elementaren Silbers wurden nicht bei 110° getrocknete, sondern lufttrockene bzw. exsiccatortrockene Präparate verwendet, um die Bedingungen für die Lösung der Oxydationsstufen des Silbers in der verdünnten Schwefelsäure möglichst günstig zu gestalten. In einem anderen Anteil desselben möglichst kurze Zeit in gelben, gut verschlossenen Gläsern aufbewahrten Präparates wurde der Wassergehalt durch Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz und der Glühverlust bestimmt. So ergaben sich alle zur Berechnung des Gehaltes an Trockensubstanz, an elementarem Silber und an Sauerstoff erforderlichen Daten. Es wurden so 6 Versuche durchgeführt, in zwei Fällen mit Doppelbestimmungen, die sehr nahe aneinanderliegende Werte gaben. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Präparat 1 (Gehalt an H_2O_2 = 0,77%).

a) 0,5048 g gaben 0,122 g Ag = 22,7%. — b) 0,7612 g gaben 0,1710 g = 22,46%. a + b = 1,266 g = 1,239 g trocken[1]) gaben 0,2932 g Ag = 23,66% der Trockensubstanz.

Präparat 2 (Gehalt an H_2O_2 = 1,0%).

0,627 g = 0,6208 g trocken gaben 0,3540 g Ag = 57,02% der Trockensubstanz.

Präparat 3 (1,2% H_2O_2).

0,7217 g = 0,7109 g trocken gaben 0,2425 g Ag = 34,11% der Trockensubstanz.

Präparat 4 (0,323% H_2O_2).

0,7406 g = 0,7367 g trocken gaben 0,095 g Ag = 12,89%.[2])

---

[1]) Die Originalzahlen für den Wassergehalt sind mir leider im Laufe der Jahre abhanden gekommen.

[2]) Stets der Trockensubstanz.

Präparat 5 (0,9% H_2O_2).

a) 0,6911 g gaben 0,417 g Ag = 60,34%. — b) 0,735 g gaben 0,4463 g = 60,65%. a + b = 1,4270 g = 1,412 g trocken gaben 0,8633 g Ag = 60,16%.

Präparat 6 (0,9% H_2O_2).

0,6117 g = 0,5854 g gaben 0,3532 g Ag = 60,34%.

Aus den angeführten Zahlen ergibt sich folgende Tabelle über den Prozentgehalt der einzelnen Präparate an elementarem Silber; sie ist nach dem aufsteigenden Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd geordnet. Die Lösung war in allen Fällen, mit Ausnahme der in Nr. 1 angewendeten, durch Verdünnen von Merckschem Perhydrol hergestellt.

Versuchsnummer	Gehalt der Lösung an H_2O_2 in %	Gehalt des trockenen Niederschlages an elementarem Silber in %
4	0,323	12,89
1	0,77	23,66
5	0,9	61,14
6	0,9	60,16
2	1,0	57,02
3	1,2	34,11

Eine gewisser Zusammenhang zwischen der Konzentration des H_2O_2 und dem Gehalt des Niederschlages an elementarem Silber ist unverkennbar, und zwar in dem Sinne, daß der Gehalt an elementarem Silber um so größer ist, je höher der Gehalt an H_2O_2, Nr. 3 macht indessen eine Ausnahme.

Die folgende Tabelle ergibt nun den Glühverlust = Sauerstoffgehalt des Niederschlages minus elementarem Silber. Nr. 5 mußte fortfallen, weil die Bestimmung des Glühverlustes verunglückte.

Nummer des Präparats	Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds an H_2O_2 in %	Angewendete Substanz	Trockensubstanz	Trockensubstanz minus elementarem Silber	Glühverlust derselben = O_2-Gehalt	
					in g	in %
4	0,323	0,6276	0,6243	0,5392	0,0367	6,81
1	0,77	0,9094	0,8900	0,6820	0,0522	7,63
6	0,90	0,6808	0,6515	0,2598	0,0171	6,58
2	1,0	0,7123	0,7052	0,3030	0,0242	7,99
3	1,2	0,7217	0,7109	0,4684	0,0344	7,34

Der Gehalt des Ag_2O an O beträgt 6,87 %, der des Ag_2O_2 12,90 %. In den Präparaten 4 und 6 stimmt somit der Gehalt an O mit dem des Ag_2O überein, in den anderen Präparaten liegt er ein wenig höher. Man wird daraus nicht mehr schließen können, als daß diese Präparate möglicherweise neben dem Ag_2O auch etwas Ag_2O_2 enthalten haben können. Immerhin kommt bei diesem Schluß in Betracht, daß er die Genauigkeit aller Analysenzahlen und das Freisein von kohlensaurem Silber voraussetzt, da die Kohlensäure ja auch unter den „Glühverlust" fällt. Und nicht nur das, es kann gegen den Schluß noch ein Einwand erhoben werden, der das Verfahren selbst trifft. Es ist denkbar, daß die verdünnte Schwefelsäure aus einem Gemisch von Ag_2 und Ag_2O_2 mehr Silber aufnimmt, als von Silber allein. Dies mußte geprüft werden. Die Versuchsanordnung war folgende. In das betreffende Bechergläschen, in welchem die Erhitzung vorgenommen werden sollte, wurden abgewogene Mengen von Silber und Silbersuperoxyd aus je einem Wägeröhrchen eingeschüttet, die beiden Substanzen durch Umschütteln möglichst gemischt [1]), dann 10—12 Minuten mit der 10 prozent. Schwefelsäure erhitzt. Das Silbersuperoxyd löste sich sehr leicht, das ungelöste Silber wurde auf einem aschefreien Filter gesammelt usw. Es ergab sich folgendes:

	Silber + Silbersuperoxyd	Wiedererhaltenes Silber	Verlust = g	Verlust = %
1.	0,4746 + 0,5708	0,4564	0,0182	3,83
2.	0,4926 + 0,5660	0,4696	0,0230	4,67
3.	0,5712 + 0,5866	0,5336	0,0376	6,58
4.	0,6166 + 0,4950	0,5918	0,0248	4,02

In der Tat löst sich also das metallische Silber bei Gegenwart von Superoxyd erheblich mehr, als ohne dieses, wobei der Verlust nur etwa 0,5 % beträgt. Die Konsequenz davon ist, daß etwas zuviel Silber in Abzug gebracht ist, dieser Fehler wirkt, wie leicht ersichtlich, in der Richtung, daß der Gehalt des von elementarem Silber freien Rückstandes an Sauerstoff zu hoch erscheint.

---

[1]) Die Mischung gelang nur unvollständig.

Gegen das ganze Verfahren bleibt, abgesehen von der verwickelten Berechnung, immer noch der Einwand möglich, daß die Präparate als schwer zu vermeidende Verunreinigung kohlensaures Silber enthalten können. Es ist nun allerdings eine Versuchsanordnung denkbar, welche diese Unsicherheit ausschließt. Man könnte nach Art einer Elementaranalyse verfahren, die lufttrockene Silberverbindung im Schiffchen erhitzen und dadurch den Gesamtglühverlust ermitteln, während das vorgelegte Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat darüber Aufschluß geben würden, wieviel von dem Glühverlust auf Wasser, wieviel eventuell auf Kohlensäure zu beziehen, wieviel auf den Sauerstoffverlust. Der Gehalt an elementarem Silber müßte natürlich auch bei dieser Versuchsanordnung für jedes angewendete Präparat ermittelt werden. Bei den jetzigen, namentlich in Beziehung auf das Arbeiten mit Silberverbindungen schwierigen Verhältnissen schien es mir nicht angebracht, den Gegenstand nach dieser Richtung hin weiter zu verfolgen.

Nach den vorstehenden Ausführungen halte ich es für erwiesen, daß die schwarze Farbe des in Rede stehenden Niederschlages nicht von Silbersuperoxyd herrührt, das sich ja durch die quantitative Analyse nicht nachweisen ließ[1]), sondern von elementarem Silber. In sehr haltbarer Form erhält man schwarzes Silber, wenn man 20 ccm einer 10 prozent. Traubenzuckerlösung mit 5 ccm Natronlauge von 1,16 D. und alsdann mit 10 ccm einer 3 prozent. Silbernitratlösung (auf einmal zugesetzt) versetzt. Es entsteht sofort eine tiefschwarze Flüssigkeit, aus der sich allmählich ein schwarzer Niederschlag absetzt. Der durch Dekantieren und Waschen auf gehärtetem Filter erhaltene Niederschlag zersetzt in feuchtem Zustande Wasserstoffsuperoxyd stürmisch und macht die betreffende Lösung H_2O_2-frei. Das schwarze Silber enthält kein Oxyd, es ist sehr haltbar, nur beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure wird es grau, schneller beim Erhitzen damit. Auch eine sehr schwache Formaldehydlösung (0,01 % und darunter) gibt unter Umständen schwarzes Silber, die Dar-

[1]) Natürlich ist dadurch auch ein etwaiges Silberperhydroxyd ausgeschlossen, das es schwerlich geben dürfte.

stellung mit Hilfe von Traubenzucker ist jedoch vorzuziehen. Die Einwirkung von Säuren auf dieses Silber erklärt die Erscheinung, daß der durch H_2O_2 erhaltene schwarze Niederschlag beim Übergießen mit Salzsäure unter Entfärbung in ein Gemisch von Silberchlorid und elementarem Silber übergeht. Wie ich nachträglich gesehen habe, ist schwarzes Silber, als „durch Einwirkung von Metallen" (gemeint ist wohl hauptsächlich Zink) entstehend, schon bekannt, sogar bereits in der 6. Auflage von Gmelin-Kraut: Anorganische Chemie[1]) erwähnt, jedoch von demselben gesagt, daß es freiwillig schnell grau wird, während das in der beschriebenen Weise dargestellte Silber seine Farbe unverändert behält. Nach dem Trocknen erscheint es allerdings nicht mehr rein schwarz, sondern schwarz mit einem Stich ins Graurötliche.

Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchungen habe ich nun noch zwei Beobachtungen gemacht, die unter Umständen zur Erkennung von Silbersuperoxyd benutzt werden können.

1. Erhitzt man eine kleine Messerspitze Superoxyd mit einer wäßrigen Lösung einer Aminosäure der Fettreihe, am besten wegen ihrer größeren Löslichkeit Glykokoll oder Alanin, die in nicht zu kleiner Menge vorhanden sein müssen, zum Sieden, erhält einige Zeit darin und läßt einige Augenblicke stehen, so erhält man einen sehr schönen Silberspiegel. Offenbar kommt dabei die Löslichkeit des Silberoxyds und Superoxyds in der Aminosäure in Betracht. Es fragte sich, ob der Silberspiegel auch aus Mischungen von Silberoxyd und -superoxyd zu erhalten ist. Die Versuche ergaben, daß kleine Spatelspitzen von Mischungen bis zu einem Gehalt von 5% Superoxyd herunter mit Glykokollösung noch einen guten Silberspiegel geben, namentlich in den unteren Teilen des Reagensglases. Bei Anwendung von Silberoxyd ist nichts davon zu bemerken.

2. Übergießt man Silbersuperoxyd mit Salpetersäure von 1,2 D., so erhält man eine tiefbraune Lösung, die beim Erhitzen heller und schließlich farblos wird, beim Stehenlassen sich jedoch tagelang hält bzw. erst sehr allmählich abblaßt. Über die Ursache dieser eigentümlichen Farbenerscheinung vermag ich nichts auszusagen. Die Empfindlichkeit dieser

[1]) Bd. III, S. 904 (1875).

Reaktion, wenn man sie so nennen will, scheint noch etwas weiter zu gehen, als die Bildung des Silberspiegels.

Ein daraufhin neu dargestelltes Präparat gab weder die eine, noch die andere Reaktion. Hätte ich sie vorher gekannt, so würde ich mir dadurch viel Arbeit gespart haben, jedenfalls wird auch dadurch der Schluß bestätigt, daß die schwarze Farbe des durch H_2O_2 unter gewissen Verhältnissen erhaltenen Niederschlages auf dem Gehalt an elementarem Silber beruht.

Bei meinen Versuchen über die Löslichkeit des Silbers in verdünnter Schwefelsäure habe ich als metallisches Silber verschiedentlich das durch H_2O_2 erhaltene benutzt. Da der Regel nach durch die Einwirkung von H_2O_2 in alkalischer Lösung auf Silbernitratlösung ein Gemisch erhalten wird, bin ich eine Auskunft darüber schuldig, wie ich das elementare Silber dargestellt habe.

Zur Darstellung wurde eine ammoniakalisch-alkalische Silberlösung (40 ccm 3 prozent. $AgNO_3$, 10 ccm Ammoniak [ca. $12^1/_2$ % NH_3], 10 ccm Natronlauge, ca. 15—16 prozentig) benutzt. Mischt man etwa gleiche Volumina dieser Lösung mit einer mit Ammoniak alkalisierten 3 prozent. H_2O_2-Lösung, so erhält man einen hellgrauen, etwas ins Gelbliche ziehenden Niederschlag von elementarem Silber. Wenn man ihn durch mehrmaliges Dekantieren auswäscht, am besten, nachdem man das Gemisch in ein anderes Glas übertragen hat, damit die Waschflüssigkeit nicht durch die am Glase hängenden Spritzer oxydhaltig gemacht wird, so erweist es sich beim Erhitzen mit Glykokollösung völlig oxydfrei. Die Quantität der Silberlösung kann ohne Schaden auf die Hälfte, vielleicht noch weiter herabgesetzt werden. So sind die beiden ersten Silberpräparate in den Versuchen über die Löslichkeit des Silbers in 10 prozentiger Schwefelsäure dargestellt.

Das Verhalten des $AgNO_3$ in ammoniakalischer Lösung (ohne Zusatz von NaOH) ist äußerst wechselnd. Mitunter erhält man sofort einen im wesentlichen aus elementarem Silber bestehenden Niederschlag, wenn man ammoniakalische Silberlösung mit 3 prozent. H_2O_2 mischt, doch ist dieses selten. Mit größerer Sicherheit ist es zu erwarten, wenn man die beiden Lösungen vor dem Zusammengießen gelind erwärmt oder nach-

träglich noch etwas NaOH hinzusetzt, bestimmt darauf rechnen kann man aber nicht. In jedem Falle ist die Ausscheidung des Silbers unvollständig. Zu warnen ist vor dem Erhitzen der Mischung zum Sieden. Die Zersetzung des H_2O_2 erfolgt dann leicht explosionsartig und der Inhalt des Gefäßes wird herausgeschleudert. Während das ausgeschiedene Silber im allgemeinen ein äußerst feines, graugelbliches Pulver darstellt, schied es sich mitunter in glänzenden Flittern oder Schüppchen aus; abfiltriert und gewaschen usw. wirkte es nur wenig auf H_2O_2 ein. Es ist mir nicht gelungen, die Ursachen der Unterschiede in dem Ablauf der Reaktionen zu ergründen.